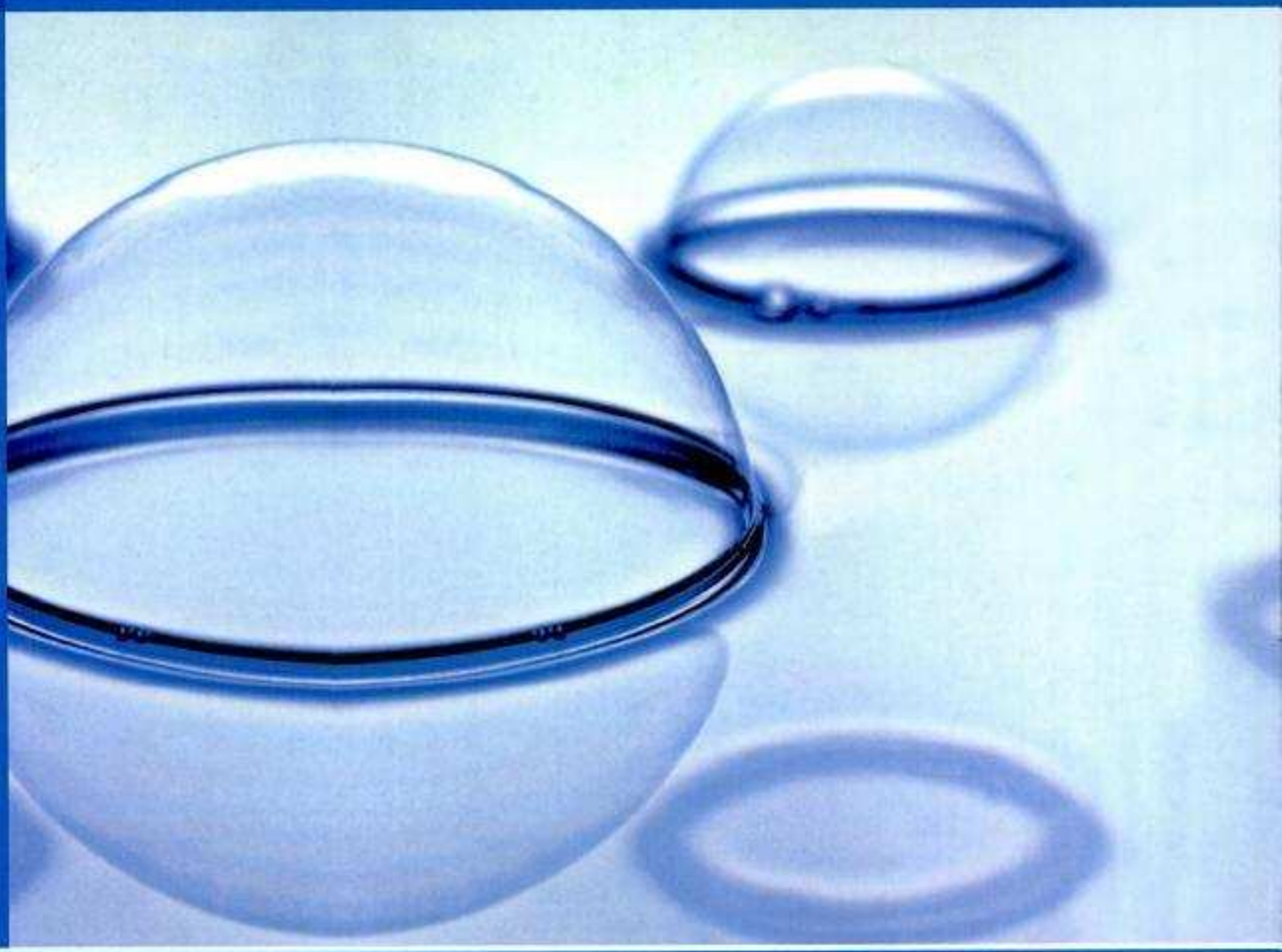
Atkins • de Paula

Atkins Química Física

8ª EDICIÓN



EDITORIAL MEDICA panamericana

Copyrighted material

Título del original en inglés
ATKIN'S PHYSICAL CHEMISTRY, 8th edition
© Peter Atkins 1978, 1982, 1986, 1990, 1994, 1998 and © Peter Atkins & Julio de Paula 2002, 2006
© 2006, OXFORD UNIVERSITY PRESS, USA

© Gestora de Derechos Autorales, S.L. Madrid, España

Traducción de
EDITORIAL MÉDICA PANAMERICANA, S.A.
Efectuada por los doctores. Silvia Cwi, Aníbal Feder, Andrea Méndez, María Victoria Preciado, Nancy Pugliese, Ernesto Timmermann

Supervisión de la traducción efectuada por las doctoras en Bioquímica:

Silvia Álvarez, Profesora Adjunta de Fisicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Argentina
Laura B. Valdéz, Jefa de Trabajos Prácticos de Fisicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Argentina

Los editores han hecho todos los esfuerzos para localizar a los poseedores del copyright del material fuente utilizado. Si inadvertidamente hubieran omitido alguno, con gusto harán los arreglos necesarios en la primera oportunidad que se les presente para tal fin.

Gracias por comprar el original. Este libro es producto del esfuerzo de profesionales como usted, o de sus profesores, si usted es estudiante. Tenga en cuenta que fotocopiarlo es una falta de respeto hacia ellos y un robo de sus derechos intelectuales.

Las ciencias de la salud están en permanente cambio. A medida que las nuevas investigaciones y la experiencia clínica amplían nuestro conocimiento, se requieren modificaciones en las modalidades terapéuticas y en los tratamientos farmacológicos. Los autores de esta obra han verificado toda la información con fuentes confiables para asegurarse de que ésta sea completa y acorde con los estándares aceptados en el momento de la publicación. Sin embargo, en vista de la posibilidad de un error humano o de cambios en las ciencias de la salud, ni los autores, ni la editorial o cualquier otra persona implicada en la preparación o la publicación de este trabajo, garantizan que la totalidad de la información aquí contenida sea exacta o completa y no se responsabilizan por errores u omisiones o por los resultados obtenidos del uso de esta información. Se aconseja a los lectores confirmarla con otras fuentes. Por ejemplo, y en particular, se recomienda a los lectores revisar el prospecto de cada fármaco que planean administrar para cerciorarse de que la información contenida en este libro sea correcta y que no se hayan producido cambios en las dosis sugeridas o en las contraindicaciones para su administración. Esta recomendación cobra especial importancia con relación a fármacos nuevos o de uso infrecuente.

EDITORIAL MEDICA panamericana

Visite nuestra página web:
http://www.medicapanamericana.com

ARGENTINA
Marcelo T. de Alvear 2145
(C1122AAG) Buenos Aires, Argentina
Tel.: (54-11) 4821-5520 / 2066 / Fax (54-11) 4821-1214
e-mail: info@medicapanamericana.com

COLOMBIA
Carrera 7a A N° 69-19 - Santa Fe de Bogotá D.C., Colombia
Tel.: (57-1) 345-4508 / 314-5014 / Fax: (57-1) 314-5015 / 345-0019
e-mail: infomp@medicapanamericana.com.co

ESPAÑA
Alberto Alcocer 24, 6° (28036) - Madrid, España
Tel.: (34) 91-1317800 / Fax: (34) 91-1317805 / (34) 91-4570919
e-mail: info@medicapanamericana.es

MÉXICO
Hegel N° 141, 2° piso
Colonia Chapultepec Morales
Delegación Miguel Hidalgo - C.P. 11570 -México D.F.
Tel.: (52-55) 5262-9470 / Fax: (52-55) 2624-2827
e-mail: infomp@medicapanamericana.com.mx

VENEZUELA
Edificio Polar, Torre Oeste, Piso 6, Of. 6 C
Plaza Venezuela, Urbanización Los Caobos,
Parroquia El Recreo, Municipio Libertador, Caracas
Depto. Capital, Venezuela
Tel.: (58-212) 793-2857/6906/5985/1666 Fax: (58-212) 793-5885
e-mail: info@medicapanamericana.com.ve

ISBN: 978-950-06-1248-7

Atkins, Peter
Química Física / Peter Atkins y Julio de Paula - 8a ed. -
Buenos Aires: Médica Panamericana, 2008.
1096 p.; 28×22 cm.
Traducido por: Ernesto Timmermann...[et. al.].
ISBN 978-950-06-1248-7

1. Química. 2. Física. I. de Paula, Julio II. Timmermann, Ernesto, trad. III. Título
CDD 530:540

IMPRESO EN CHINA

Hecho el depósito que dispone la ley 11.723.
Todos los derechos reservados.
Este libro o cualquiera de sus partes
no podrán ser reproducidos ni archivados en sistemas
recuperables, ni transmitidos en ninguna forma o por
ningún medio, ya sean mecánicos o electrónicos,
fotocopiadoras, grabaciones o cualquier otro, sin el
permiso previo de Editorial Médica Panamericana S.A.

© 2008. EDITORIAL MÉDICA PANAMERICANA S.A.
Marcelo T. de Alvear 2145 - Buenos Aires - Argentina

Impreso en China, junio de 2008

Imagen de la tapa: GUSTO / SCIENCE PHOTO LIBRARY

Copyrighted material

Índice resumido

PARTE 1 Equilibrio 1

1 Propiedades de los gases 3
2 Primera ley de la termodinámica 28
3 Segunda ley de la termodinámica 76
4 Transformaciones físicas de las sustancias puras 117
5 Mezclas simples 136
6 Diagramas de fases 174
7 Equilibrio químico 200

PARTE 2 Estructura 241

8 Teoría cuántica: introducción y principios 243
9 Teoría cuántica: técnicas y aplicaciones 277
10 Estructura atómica y espectro atómico 320
11 Estructura molecular 362
12 Simetría molecular 404
13 Espectroscopia molecular 1: espectros rotacional y vibracional 430
14 Espectroscopia molecular 2: transiciones electrónicas 481
15 Espectroscopia molecular 3: resonancia magnética 513
16 Termodinámica estadística 1: los conceptos 560
17 Termodinámica estadística 2: aplicaciones 589
18 Interacciones moleculares 620
19 Materiales 1: macromoléculas y agregados 652
20 Materiales 2: el estado sólido 697

PARTE 3 El cambio 745

21 Moléculas en movimiento 747
22 Velocidades de las reacciones químicas 791
23 Cinética de las reacciones complejas 830
24 Dinámica de la reacciones moleculares 869
25 Procesos en superficies sólidas 909

Apéndice 1: Magnitudes, unidades y convenciones notacionales 959
Apéndice 2: Técnicas matemáticas 963
Apéndice 3: Conceptos esenciales de física 979
Sección de datos 988
Respuestas a los ejercicios 1028
Respuestas a los problemas 1040
Índice analítico 1051

Copyrighted material

Índice

Parte 1 Equilibrio 1

1 Propiedades de los gases 3

El gas ideal 3
1.1 Los estados de los gases 3
1.2 Las leyes de los gases 7
I1.1 Impacto en las ciencias medioambientales: las leyes de los gases y el clima 11

Gases reales 14
1.3 Interacciones moleculares 14
1.4 La ecuacion de van der Waals 17
1.5 Principio de los estados correspondientes 21

Listado de conceptos clave 23
Lecturas recomendadas 23
Preguntas para el análisis 23
Ejercicios 24
Problemas 25

2 Primera ley de la termodinámica 28

Conceptos básicos 28
2.1 Trabajo, calor y energía 29
2.2 La energía interna 30
2.3 Trabajo de expansión 33
2.4 Intercambios de calor 37
2.5 Entalpía 40
I2.1 Impacto en la bioquímica y en la ciencia de los materiales: calorimetría de escaneo diferencial 46
2.6 Cambios adiabáticos 47

Termoquímica 49
2.7 Cambios de entalpía estándar 49
I2.2 Impacto en la biología: alimentos y reserva de energía 52
2.8 Entalpía estándar de formación 54
2.9 La dependencia de la entalpía de reacción repecto de la temperatura 56

Función de estado y diferenciales exactas 57
2.10 Diferenciales exactas e inexactas 57
2.11 Cambios en la energía interna 59
2.12 El efecto de Joule–Thompson 63

Listado de conceptos clave 67
Lecturas recomendadas 68
Información adicional 2.1: Procesos adiabáticos 69
Información adicional 2.2: La relación entre capacidades caloríficas 69
Preguntas para el análisis 70
Ejercicios 70
Problemas 73

3 Segunda ley de la termodinámica 76

La dirección del cambio espontáneo 77
3.1 La disipación de la energía 77
3.2 Entropía 78
I3.1 Impacto en la ingeniería: refrigeración 85
3.3 Cambios de entropía que acompañan procesos específicos 87
3.4 La tercera ley de termodinámica 92

Perspectiva desde el sistema 94
3.5 Las energías de Helmholtz y Gibbs 95
3.6 Energía de Gibbs estándar de reacción 100

Combinación de la primera y la segunda ley 102
3.7 La ecuación fundamental 102
3.8 Propiedades de la energía interna 103
3.9 Propiedades de la energia de Gibbs 105

Listado de conceptos clave 109
Lecturas recomendadas 110
Información adicional 3.1: La ecuación de Born 110

Copyrighted material

Información adicional 3.2: Gases reales: la fugacidad 111
Preguntas para el análisis 112
Ejercicios 113
Problemas 114

4 Transformaciones físicas de las sustancias puras 117

Diagrama de fases 117
4.1 Las estabilidades de las fases 117
4.2 Límites de las fases 118
I4.1 Impacto en la ingeniería química y la tecnología: fluidos supercríticos 119
4.3 Tres diagramas de fases típicos 120

Estabilidad de fase y transiciones de fases 122
4.4 El criterio termodinámico del equilibrio 122
4.5 La dependencia de la estabilidad de las condiciones 122
4.6 La ubicación de los límites de las fases 126
4.7 La clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fases 129

Listado de conceptos clave 131
Lecturas recomendadas 132
Preguntas para el análisis 132
Ejercicios 132
Problemas 133

5 Mezclas simples 136

Descripcion termodinámica de las mezclas 136
5.1 Magnitudes molares parciales 136
5.2 Termodinámica de mezclas 141
5.3 Potencial químico de los líquidos 143
I5.1 Impacto en la biología: solubilidad de los gases y respiración 147

Propiedades de las soluciones 148
5.4 Mezclas de líquidos 148
5.5 Propiedades coligativas 150
I5.2 Impacto en la biología: ósmosis en fisiología y bioquímica 156

Actividad 158
5.6 Actividad del solvente 158
5.7 Actividad del soluto 159
5.8 Actividades de las soluciones regulares 162
5.9 Actividades de los iones en solución 163

Listado de conceptos clave 166
Lecturas recomendadas 167
Información adicional 5.1: Teoría de las soluciones iónicas de Debye-Hückel 167
Preguntas para el análisis 169
Ejercicios 169
Problemas 171

6 Diagramas de fases 174

Fases, componentes y grados de libertad 174
6.1 Definiciones 174
6.2 Regla de las fases 176

Sistemas de dos componentes 179
6.3 Diagramas de presión de vapor 179
6.4 Diagramas de temperatura-composición 182
6.5 Diagramas de fases líquido-líquido 185
6.6 Diagramas de fase líquido-sólido 189
I6.1 Impacto en la ciencia de los materiales: cristales líquidos 191
I6.2 Impacto en la ciencia de los materiales: ultrapureza e impureza controlada 192

Listado de conceptos clave 193
Lecturas recomendadas 194
Preguntas para el análisis 194
Ejercicios 195
Problemas 197

7 Equilibrio químico 200

Reacciones químicas espontáneas 200
7.1 Energía de Gibbs mínima 200
7.2 Descripción del equilibrio 202

Respuesta del equilibrio a las distintas condiciones 210

Copyrighted material

7.3 Cómo responde el equilibrio a las variaciones de presión 210
7.4 Respuesta del equilibrio a las variaciones de temperatura 211
I7.1 Impacto en la ingeniería: obtención de metales a partir de sus óxidos 215

Electroquímica del equilibrio 216
7.5 Semireacciones y electrodos 216
7.6 Variedades de pilas 217
7.7 Fuerza electromotriz 218
7.8 Potenciales estándar 222
7.9 Aplicaciones de los potenciales estándar 224
I7.2 Impacto en la bioquímica: conversión de la energía en células biológicas 225

Listado de conceptos clave 233
Lecturas recomendadas 234
Preguntas para el análisis 234
Ejercicios 235
Problemas 236

PARTE 2 Estructura 241

8 Teoría cuántica: introducción y principios 243

Los orígenes de la mecánica cuántica 243
8.1 Los fracasos de la física clásica 244
8.2 Dualidad onda-partícula 249
I8.1 Impacto en la biología: microscopia electrónica 253

Dinámica de los sistemas microscópicos 254
8.3 La ecuación de Schröedinger 254
8.4 La interpretación de Born de la función de onda 256

Principios de la mecánica cuántica 260
8.5 La información en la función de onda 260
8.6 El principio de incertidumbre 269
8.7 Los postulados de la mecánica cuántica 272

Listado de conceptos clave 273
Lecturas recomendadas 273
Preguntas para el análisis 274
Ejercicios 274
Problemas 275

9 Teoría cuántica: técnicas y aplicaciones 277

Movimiento de traslación 277
9.1 Partícula en una caja 278
9.2 Movimiento en dos y más direcciones 283
9.3 Efecto túnel 286
I9.1 Impacto en la nanociencia: microscopio de sonda de barrido 288

Movimiento de vibración 290
9.4 Niveles de energía 291
9.5 Funciones de onda 292

Movimiento de rotación 297
9.6 Rotación en dos dimensiones: una partícula en un anillo 297
9.7 Rotación en tres dimensiones: una partícula en una esfera 301
I9.2 Impacto en la nanociencia: puntos cuánticos 306
9.8 Espín 308

Técnicas de aproximación 310
9.9 Teoría de perturbaciones independientes del tiempo 310
9.10 Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo 311

Listado de conceptos clave 312
Lecturas recomendadas 313
Información adicional 9.1: Notación de Dirac 313
Información adicional 9.2: Teoría de perturbaciones 313
Preguntas para el análisis 316
Ejercicios 316
Problemas 317

10 Estructura atómica y espectro atómico 320

Estructura y espectro de los átomos hidrogenoides 320
10.1 Estructura de átomos hidrogenoides 321

Copyrighted material

10.2 Orbitales atómicos y sus energías 326
10.3 Transiciones espectroscópicas y reglas de selección 335

Estructuras de átomos multielectrónicos 336
10.4 Aproximación orbital 336
10.5 Orbitales de campos autoconsistentes 344

Espectros de átomos complejos 345
I10.1 Impacto en la astrofísica: espectroscopia de las estrellas 346
10.6 Defectos cuánticos y límites de ionización 346
10.7 Estados singulete y triplete 347
10.8 Acoplamiento espín-orbita 348
10.9 Términos espectrales y reglas de selección 352

Listado de conceptos clave 356
Lecturas recomendadas 357
Información adicional 10.1: Separación del movimiento 357
Preguntas para el análisis 358
Ejercicios 358
Problemas 359

11 Estructura molecular 362

Aproximacion de Born-Oppenheimer 362
Teoría del enlace de valencia 363
11.1 Moléculas diatómicas homonucleares 363
11.2 Moléculas poliatómicas 365

Teoría de los orbitales moleculares 368
11.3 Ión molecular de hidrógeno 368
11.4 Moléculas diatómicas homonucleares 373
11.5 Moléculas diatómicas heteronucleares 379
I11.1 Impacto en la bioquímica: reactividad bioquímica del O_2, N_2, y NO 385

Orbitales moleculares para sistemas poliatómicos 368
11.6 Aproximación de Hückel 387
11.7 Química computacional 392
11.8 Predicción de las propiedades moleculares 396

Listado de conceptos clave 398
Lecturas recomendadas 399
Preguntas para el análisis 399
Ejercicios 399
Problemas 400

12 Simetría molecular 404

Elementos de simetría de los objetos 404
12.1 Operaciones y elementos de simetría 405
12.2 Clasificación de las moléculas según su simetría 406
12.3 Algunas consecuencias inmediatas de la simetría 411

Aplicaciones a la teoría de orbitales moleculares y a la espectroscopia 413
12.4 Tabla de caracteres y nomenclatura de simetría 413
12.5 Integrales nulas y solapamiento de orbitales 419
12.6 Integrales nulas y reglas de selección 423

Listado de conceptos clave 425
Lecturas recomendadas 426
Preguntas para el análisis 426
Ejercicios 426
Problemas 427

13 Espectroscopia molecular 1: espectros rotacional y vibracional 404

Características generales de la espectroscopia 431
13.1 Técnicas experimentales 431
13.2 Intensidad de las líneas espectrales 432
13.3 Ancho de línea 436
I13.1 Impacto en la astrofísica: espectroscopia rotacional y vibracional del espacio interestelar 438

Espectros rotacionales puros
13.4 Momentos de inercia 441
13.5 Niveles de energia rotacional 443
13.6 Transiciones rotacionales 446
13.7 Espectro rotacional Raman 449
13.8 Estadística nuclear y estados rotacionales 450

Vibraciones de moléculas diatómicas 452
13.9 Vibraciones moleculares 452
13.10 Reglas de selección 454
13.11 Anarmonicidad 455
13.12 Espectro vibracional-rotacional 457
13.13 Espectro vibracional Raman de moléculas diatómicas 459

Copyrighted material

Vibraciones de moléculas poliatómicas 460
13.14 Modos normales 460
13.15 Espectros de absorción infrarroja de moléculas poliatómicas 461
I13.2 Impacto en las ciencias medioambientales: calentamiento global 462
13.16 Espectro vibracional Raman de moléculas poliatómicas 464
I13.3 Impacto en la bioquímica: microscopia vibracional 466
13.17 Aspectos de simetría de vibraciones moleculares 466

Listado de conceptos clave 469
Lecturas recomendadas 470
Información adicional 13.1: Espectrómetros 470
Información adicional 13.2: Reglas de selección para espectroscopia rotacional y vibracional 473
Preguntas para el análisis 476
Ejercicios 476
Problemas 478

14 Espectroscopia molecular 2: transiciones electrónicas 481

Las características de las transiciones electrónicas 481
14.1 El espectro electrónico de moléculas diatómicas 482
14.2 El espectro electrónico de moléculas poliatómicas 487
I14.1 Impacto en la bioquímica: la visión 490

Los destinos de los estados electrónicamente excitados 492
14.3 Fluorescencia y fosforescencia 492
I14.2 Impacto en la bioquímica: microscopia de fluorescencia 494
14.4 Disociación y predisociación 495

Láseres 496
14.5 Principios generales de la acción del láser 496
14.6 Aplicación de los láseres en la química 500

Listado de conceptos clave 505
Lecturas recomendadas 506
Información adicional 14.1: Ejemplos de láseres que se utilizan en la práctica 506
Preguntas para el análisis 508
Ejercicios 509
Problemas 510

15 Espectroscopia molecular 3: resonancia magnética 513

Efecto del campo magnético sobre los electrones y el núcleo 513
15.1 Energías de los electrones en los campos magnéticos 513
15.2 Energías de los núcleos en los campos magnéticos 515
15.3 Espectroscopia de resonancia magnética 516

Resonancia magnética nuclear 517
15.4 Espectrofotómetro de RMN 517
15.5 Desplazamiento químico 518
15.6 Estructura fina 524
15-7 Conversión conformacional y procesos de intercambio 532

Técnicas de pulso en RMN 533
15.8 Vector de magnetización 533
15.9 Relajación de espín 536
I15.1 Impacto en la medicina: imágenes por resonancia magnética 540
15.10 Desacoplamiento de espín 541
15.11 Efecto nuclear Overhauser 542
15.12 RMN bidimensional 544
15.13 RMN de estado sólido 548

Resonancia paramagnética de electrónica 549
15.14 Espectrómetro de EPR 549
15.15 Valor g 550
15.16 Estructura hiperfina 551
I15.2 Impacto en la bioquímica: sondas de espín 553

Listado de conceptos clave 554
Lecturas recomendadas 555
Información adicional 15.1: Transformada de Fourier de la curva de FID 555
Preguntas para el análisis 556
Ejercicios 556
Problemas 557

Copyrighted material

16 Termodinámica estadística 1: los conceptos 560

La distribución de los estados moleculares 561
16.1 Configuraciones y pesos 561
16.2 La función de partición molecular 564
I16.1 Impacto en la bioquímica: La transición hélice-ovillo en los polipéptidos 571

La energía interna y la entropía 573
16.3 La energía interna 573
16.4 La entropía estadística 575

La función de partición canónica 577
16.5 El conjunto canónico 577
16.6 Información termodinámica en la función de partición 578
16.7 Moléculas independientes 579

Listado de conceptos clave 581
Lecturas recomendadas 582
Información adicional 16.1: La distribución de Boltzmann 582
Información adicional 16.2: La fórmula de Boltzmann 583
Preguntas para el análisis 585
Ejercicios 586
Problemas 586

17 Termodinámica estadística 2: aplicaciones 589

Relaciones fundamentales 589
17.1 Funciones termodinámicas 589
17.2 Funciones de partición molecular 591

Uso de termodinámica estadística 599
17.3 Energías medias 599
17.4 Capacidades caloríficas 601
17.5 Ecuaciones de estado 604
17.6 Interacciones moleculares en líquidos 606
17.7 Entropías residuales 609
17.8 Constantes de equilibrio 610

Listado de conceptos clave 615
Lecturas recomendadas 615
Preguntas para el análisis 617
Ejercicios 617
Problemas 618

18 Interacciones moleculares 620

Propiedades eléctricas de las moléculas 620
18.1 Momentos dipolares eléctricos 620
18.2 Polarizabilidad 624
18.3 Permitividades relativas 627

Interacciones entre moléculas 629
18.4 Interacciones entre dipolos 629
18.5 Interacciones repulsivas y totales 637
I18.1 Impacto en la medicina: reconocimiento molecular y diseño de drogas 638

Gases y líquidos 640
18.6 Interacciones moleculares en gases 640
18.7 Iinterfase líquido-vapor 641
18.8 Condensación 645

Listado de conceptos clave 646
Lecturas recomendadas 646
Información adicional 18.1: Interacción dipolo-dipolo 646
Información adicional 18.2: Principios básicos de los haces moleculares 647
Preguntas para el análisis 648
Ejercicios 648
Problemas 649

19 Materiales 1: macromoléculas y agregados 652

Determinación del tamaño y la forma 652
19.1 Masas molares medias 653
19.2 Espectrometría de masa 655
19.3 Dispersión de la luz láser 657
19.4 Ultracentrifugación 660
19.5 Electroforesis 663
I19.1 Impacto en la bioquímica: electroforésis en gel en la genómica y la proteómica 664
19.6 Viscosidad 665

Estructura y dinámica 667
19.7 Los diferentes niveles de estructuras 667
19.8 Enrollamientos aleatorios 668
19.9 Estructura y estabilidad de los polímeros sintéticos 673
I19.2 Impacto en la tecnología: polímeros conductores 674

Copyrighted material

19.10 Estructura de proteínas 675
19.11 Estructura de ácidos nucleicos 679
19.12 Estabilidad de proteínas y ácidos nucleicos 681

Autoensamblaje 681
19.13 Coloides 682
19.14 Micelas y membranas biológicas 685
19.15 Películas superficiales 687
I19.3 Impacto en la nanociencia: nanofabricación con monocapas autoensambladas 690

Listado de conceptos clave 690
Lecturas recomendadas 691
Información adicional 19.1: El índice de Rayleigh 691
Preguntas para el análisis 692
Ejercicios 692
Problemas 693

20 Materiales 2: el estado sólido 697

Redes cristalinas 697
20.1 Redes y celdas unidad 697
20.2 Identificación de planos reticulares 700
20.3 Investigación de la estructura 702
I20.1 Impacto en la bioquímica: cristalografía de rayos X de macromoléculas biológicas 711
20.4 Difracción de electrones y neutrones 713

Estructura cristalina 715
20.5 Sólidos metálicos 715
20.6 Sólidos iónicos 717
20.7 Sólidos moleculares y redes covalentes 720

Las propiedades de los sólidos 721
20.8 Propiedades mecánicas 721
20.9 Propiedades eléctricas 723
I20.2 Impacto en la nanociencia: nanocables 728
20.10 Propiedades ópticas 728
20.11 Propiedades magnéticas 733
20.12 Superconductores 736

Listado de conceptos clave 738
Lecturas recomendadas 739
Preguntas para el análisis 739
Ejercicios 740
Problemas 741

PARTE 3 El cambio 745

21 Moléculas en movimiento 747

Movimiento molecular en gases 747
21.1 El modelo cinético de los gases 748
I21.1 Impacto en la astrofísica: el sol como una bola de gas ideal 754
21.2 Colisiones con paredes y superficies 755
21.3 La velocidad de efusión 756
21.4 Propiedades de transporte de un gas ideal 757

Movimiento molecular en líquidos 761
21.5 Resultados experimentales 761
21.6 Conductividad de soluciones de electrolitos 761
21.7 Movilidad de los iones 764
21.8 Conductividades e interacciones ión–ión 769
I21.2 Impacto en la bioquímica: canales iónicos y bombas iónicas 770

Difusión 772
21.9 El enfoque termodinámico 772
21.10 La ecuación de difusión 776
I21.3 Impacto en la bioquímica: transporte de no electrolitos a través de membranas biológicas 779
21.11 Probabilidades de difusión 780
21.12 El enfoque estadístico 781

Listado de conceptos clave 783
Lecturas recomendadas 783
Información adicional 21.1: Características de transporte de un gas ideal 784
Preguntas para el análisis 785
Ejercicios 786
Problemas 788

22 Velocidades de las reacciones químicas 791

Cinética química empírica 791
22.1 Técnicas experimentales 792
22.2 Velocidades de reacción 794
22.3 Leyes de velocidad integradas 798
22.4 Reacciones que se aproximan al equilibrio 804
22.5 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura 807

Copyrighted material

Interpretación de las leyes de velocidad 809
22.6 Reacciones elementales 809
22.7 Reacciones elementales consecutivas 811
I22.1 Impacto en la bioquímica: la cinética de la transición hélice-ovillo en polipéptidos 818
22.8 Reacciones unimoleculares 820

Listado de conceptos clave 823
Lecturas recomendadas 823
Información adicional 22.1: El modelo RRK de reacciones unimoleculares 824
Preguntas para el análisis 825
Ejercicios 825
Problemas 826

23 Cinética de las reacciones complejas 830

Reacciones en cadena 830
23.1 Las leyes de la velocidad de las reacciones en cadena 830
23.2 Explosiones 833

Cinética de la polimerización 835
23.3 Polimerización por etapas 835
23.4 Polimerización en cadena 836

Catálisis homogénea 839
23.5 Características de la catálisis homogénea 839
23.6 Enzimas 840

Fotoquímica 845
23.7 Cinética de los procesos fotofísicos y fotoquímicos 845
I23.1 Impacto en las ciencias medioambientales: la química del ozono estratosférico 853
I23.2 Impacto en la bioquímica: absorción de luz durante la fotosíntesis en las plantas 856
23.8 Procesos fotoquímicos complejos 858
I23.3 Impacto en la medicina: terapia fotodinámica 860

Listado de conceptos clave 861
Lecturas recomendadas 862
Información adicional 23.1: La teoría de Förster de transferencia de la energía de resonancia 862
Preguntas para el análisis 863
Ejercicios 863
Problemas 864

24 Dinámica de las reacciones moleculares 869

Encuentros reactivos 869
24.1 Teoría de las colisiones 870
24.2 Reacciones controladas por difusión 876
24.3 Ecuación de balance de materia 879

Teoría del estado de transición 880
24.4 Ecuación de Eyring 880
24.5 Aspectos termodinámicos 883

Dinámica de las colisiones moleculares 885
24.6 Colisiones reactivas 886
24.7 Superficies de energía potencial 887
24.8 Algunos resultados de experimentos y cálculos 888
24.9 Investigación de la dinámica de reacción con técnicas láser ultrarrápidas 892

Transferencia de electrones en sistemas homogéneos 894
24.10 Velocidad de los procesos de transferencia de electrones 894
24.11 Teoría de los procesos de transferencia de electrones 896
24.12 Resultados experimentales 898
I24.1 Impacto en la bioquímica: transferencia de electrones en y entre proteínas 900

Listado de conceptos clave 902
Lecturas recomendadas 903
Información adicional 24.1: Energía de Gibbs activación de transferencia de electrones y relación cruzada de Marcus 903
Preguntas para el análisis 904
Ejercicios 904
Problemas 905

25 Procesos en superficies sólidas 909

El crecimiento y la estructura de las superficies sólidas 909
25.1 Crecimiento de la superficie 910

Copyrighted material

25.2 Composición de la superficie 911

El grado de adsorción 916
25.3 Adsorción física y adsorción química 916
25.4 Isotermas de adsorción 917
25.5 Las velocidades de los procesos superficiales 922
I25.1 Impacto en la bioquímica: análisis por biosensores 925

Catálisis heterogénea 926
25.6 Mecanismos de catálisis heterogénea 927
25.7 Actividad catalítica en superficies 928
I25.2 Impacto en la tecnología: catálisis en la industria química 929

Procesos en los electrodos 932
25.8 La interfase electrodo–solución 932
25.9 La velocidad de transferencia de carga 934
25.10 Voltametría 940
25.11 Electrólisis 944
25.12 Celdas galvánicas de trabajo 945
I25.3 Impacto en la tecnología: celdas de combustible 947
25.13 Corrosión 948
I25.4 Impacto en la tecnología: protección de materiales contra la corrosión 949

Listado de conceptos clave 951
Lecturas recomendadas 951
Información adicional 25.1: Relación entre el potencial de electrodo y el potencial de Galvani 952
Preguntas para el análisis 952
Ejercicios 953
Problemas 955

Apéndice 1 Magnitudes y convenciones notacionales 959

Nombres de las magnitudes 959
Unidades 960
Convenciones de notación 961
Lecturas recomendadas 962

Apéndice 2 Técnicas matemáticas 963

Procedimientos básicos 963
A2.1 Logaritmos y exponenciales 963
A2.2 Números complejos y funciones complejas 963
A2.3 Vectores 964

Cálculos 965
A2.4 Diferenciación e integración 965
A2.5 Series de potencias y desarrollos de Taylor 967
A2.6 Derivadas parciales 968
A2.7 Funcionales y derivadas de funcionales 969
A2.8 Multiplicadores indeterminados 969
A2.9 Ecuaciones diferenciales 971

Estadística y probabilidad 973
A2.10 Selecciones aleatorias 973
A2.11 Algunos resultados de la teoría de probabilidades 974

Álgebra matricial 975
A2.12 Suma y multiplicación de matrices 975
A2.13 Ecuaciones simultáneas 976
A2.14 Ecuaciones de autovalores 977
Lecturas recomendadas 978

Apéndice 3 Conceptos esenciales de física 979

Energía 979
A3.1 Energía cinética y potencial 979
A3.2 Unidades de energía 979

Mecánica clásica 980
A3.3 La trayectoria en términos de energía 980
A3.4 La segunda ley de Newton 980
A3.5 Movimiento rotacional 981
A3.6 El oscilador armónico 982

Ondas 983
A3.7 El campo electromagnético 983
A3.8 Características de la radiación electromagnética 983
A3.9 Refracción 984
A3.10 Actividad óptica 985

Electrostática 985
A3.11 Interacción de Coulomb 986
A3.12 Potencial de Coulomb 986

A3.13 Intensidad del campo eléctrico 986
A3.14 Corriente eléctrica y potencia 987

Lecturas recomendadas 987

Sección de datos 988
Respuestas a los ejercicios 1028
Respuestas a algunos problemas 1040
Índice analítico 1051

Copyrighted material

Listado de las secciones "*Impacto en...*"

I1.1	Impacto en las ciencias medioambientales: las leyes de los gases y el clima	11
I2.1	Impacto en la bioquímica y en la ciencia de los materiales: calorimetría de escaneo diferencial	46
I2.2	Impacto en la biología: alimentos y reserva de energía	52
I3.1	Impacto en la ingeniería: refrigeración	85
I4.1	Impacto en la ingeniería química y la tecnología: fluidos supercríticos	119
I5.1	Impacto en la biología: solubilidad de los gases y respiración	147
I5.2	Impacto en la biología: ósmosis en fisiología y bioquímica	156
I6.1	Impacto en la ciencia de los materiales: cristales líquidos	191
I6.2	Impacto en la ciencia de los materiales: ultrapureza e impureza controlada	192
I7.1	Impacto en la ingeniería: obtención de metales a partir de sus óxidos	215
I7.2	Impacto en la bioquímica: conversión de la energía en células biológicas	225
I8.1	Impacto en la biología: microscopia electrónica	253
I9.1	Impacto en la nanociencia: microscopio de sonda de barrido	288
I9.2	Impacto en la nanociencia: puntos cuánticos	306
I10.1	Impacto en la astrofísica: espectroscopia de estrellas	346
I11.1	Impacto en la bioquímica: reactividad bioquímica del O_2, N_2, y NO	385
I13.1	Impacto en la astrofísica: espectroscopia rotacional y vibracional del espacio interestelar	438
I13.2	Impacto en las ciencias medioambientales: calentamiento global	462
I13.3	Impacto en la bioquímica: microscopia vibracional	466
I14.1	Impacto en la bioquímica: la visión	490
I14.2	Impacto en la bioquímica: microscopia de fluorescencia	494
I15.1	Impacto en la medicina: imágenes por resonancia magnética	540
I15.2	Impacto en la bioquímica: sondas de espín	553
I16.1	Impacto en la bioquímica: la transición hélice-ovillo en los polipéptidos	571

Copyrighted material

I18.1	Impacto en la medicina: reconocimiento molecular y diseño de drogas	638
I19.1	Impacto en la bioquímica: electroforesis en gel en la genómica y la proteómica	664
I19.2	Impacto en la tecnología: polímeros conductores	674
I19.3	Impacto en la nanociencia: nanofabricación con monocapas autoensambladas	690
I20.1	Impacto en la bioquímica: cristalografía de rayos X de macromoléculas biológicas	711
I20.2	Impacto en la nanociencia: nanocables	728
I21.1	Impacto en la astrofísica: el sol como una bola de gas ideal	754
I21.2	Impacto en la bioquímica: canales iónicos y bombas iónicas	770
I21.3	Impacto en la bioquímica: transporte de no electrolitos a través de membranas biológicas	779
I22.1	Impacto en la bioquímica: la cinética de la transición hélice-ovillo en polipéptidos	818
I23.1	Impacto en las ciencias medioambientales: la química del ozono estratosférico	853
I23.2	Impacto en la bioquímica: absorción de luz durante la fotosíntesis en las plantas	856
I23.3	Impacto en la medicina: terapia fotodinámica	860
I24.1	Impacto en la bioquímica: transferencia de electrones en y entre proteínas	900
I25.1	Impacto en la bioquímica: análisis por biosensores	925
I25.2	Impacto en la tecnología: catálisis en la industria química	929
I25.3	Impacto en la tecnología: celdas de combustible	947
I25.4	Impacto en la tecnología: protección de materiales contra la corrosión	949

Copyrighted material

PARTE 1 Equilibrio

La Parte 1 del texto desarrolla los conceptos que son necesarios para el estudio del equilibrio en química. El equilibrio incluye los cambios físicos, tales como fusión y evaporación, y los cambios químicos, incluida la electroquímica. El estudio se realiza en términos de termodinámica, particularmente en términos de entalpía y entropía. Podemos obtener una visión unificada del equilibrio y la dirección del cambio espontáneo en términos de los potenciales químicos de las sustancias. Los capítulos en la Parte 1 tratan acerca del conjunto de las propiedades de la materia; en los de la Parte 2 se verá cómo esas propiedades derivan del comportamiento de los átomos individuales.

1 Propiedades de los gases

2 Primera ley de la termodinámica

3 Segunda ley de la termodinámica

4 Transformaciones físicas de las sustancias puras

5 Mezclas simples

6 Diagramas de fases

7 Equilibrio químico

Copyrighted material

Propiedades de los gases

1

Este capítulo establece las propiedades de los gases que serán utilizadas a lo largo del texto. Comienza con una descripción de la versión idealizada de un gas, el gas ideal, y muestra como su ecuación de estado puede ser establecida experimentalmente. Luego se ve como las propiedades de los gases reales difieren de aquellas del gas ideal, y se construye una ecuación de estado que describe sus propiedades.

El estado más simple de la materia es el **estado gaseoso**, una forma de la materia que llena cualquier recipiente en el que está contenida. Inicialmente se consideran solo gases puros, pero más adelante en el capítulo se verá que las mismas ideas y ecuaciones se aplican también a mezclas de gases.

El gas ideal

Resulta útil considerar un gas como un conjunto de moléculas (o átomos) en movimiento aleatorio continuo, con velocidades medias que se incrementan cuando la temperatura se eleva. Un gas difiere de un líquido en que, excepto durante las colisiones, sus moléculas se hallan muy separadas unas de otras y se mueven según trayectorias mayormente no afectadas por las fuerzas intermoleculares.

1.1 Los estados de los gases

El **estado físico** de la muestra de una sustancia, su condición física, se halla definida por sus propiedades físicas. Dos muestras de una sustancia que tienen las mismas propiedades físicas se hallan en el mismo estado. El estado de un gas puro, por ejemplo, está especificado por su volumen V, cantidad de sustancia (número de moles) n, presión p y temperatura T. Sin embargo, experimentalmente se ha establecido que es suficiente especificar sólo tres de estas variables, porque, al establecer tres de ellas, la cuarta variable queda determinada. En otras palabras, es un hecho experimental que cada sustancia queda descrita por una **ecuación de estado**, una ecuación que interrelaciona estas cuatro variables.

La forma general de la ecuación de estado es

$$p = f(T, V, n) \tag{1.1}$$

Esta ecuación dice que, si se conocen los valores de T, V y n para una sustancia particular, el valor de la presión está determinado. Cada sustancia está descrita por su propia ecuación de estado, pero la forma explícita de la ecuación se conoce sólo en unos pocos casos especiales. Un ejemplo muy importante es la ecuación de estado del "gas ideal", la cual tiene la forma $p = nRT/V$, donde R es una constante. Gran parte de este capítulo examinará el origen de esta ecuación de estado y sus aplicaciones.

El gas ideal

1.1 Los estados de los gases

1.2 Las leyes de los gases

I1.1 Impacto en las ciencias medioambientales: Las leyes de los gases y el clima

Gases reales

1.3 Interacciones moleculares

1.4 La ecuación de van der Waals

1.5 Principio de estados correspondientes

Listado de conceptos clave

Lecturas recomendadas

Preguntas para el análisis

Ejercicios

Problemas

Copyrighted material

Cuadro 1.1 Unidades de presión

Nombre	Símbolo	Valor
pascal	1 Pa	$1\ N\ m^{-2}$, $1\ kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmósfera	1 atm	101,325 kPa
torr	1 Torr	(101 325/760) Pa = 133,32 . . . Pa
milímetros de mercurio	1 mm Hg	133,322 . . . Pa
libras por pulgada cuadrada	1 psi	6,894 757 . . . kPa

(a) Presión

La **presión** se define como la fuerza dividida por el área a la cual la fuerza es aplicada. Cuanto mayor es la fuerza que actúa sobre una determinada área, mayor es la presión. El origen de la fuerza ejercida por un gas es el incesante impacto de las moléculas sobre las paredes de su recipiente. Las colisiones son tan numerosas que ejercen una fuerza constante efectiva, la cual es experimentada como una presión constante.

La unidad SI de presión, el *pascal* (Pa), se define como 1 newton por metro cuadrado:

$$1\ Pa = 1\ N\ m^{-2} \qquad [1.2a]$$

En términos de unidades básicas,

$$1\ Pa = 1\ kg\ m^{-1}\ s^{-2} \qquad [1.2b]$$

Muchas otras unidades todavía se usan ampliamente (cuadro 1.1); de ellas, las más comunes son atmósfera ($1\ atm = 1{,}013\ 25 \times 10^5$ Pa, exactamente) y bar ($1\ bar = 10^5$ Pa). La presión de 1 bar es la **presión estándar** para informar datos y se simboliza como p°.

Autoevaluación 1.1 Calcule la presión (en pascales y atmósferas) ejercida por una masa de 1,0 kg sobre la punta de un alfiler, de área $1{,}0 \times 10^{-2}\ mm^2$, en la superficie de la Tierra. *Sugerencia:* la fuerza ejercida por una masa m debida a la gravedad en la superficie de la Tierra es mg, donde g es la aceleración en caída libre (véase su valor estándar en Datos generales y constantes fundamentales). [0,98 GPa, $9{,}7 \times 10^3$ atm]

Si dos gases se hallan en compartimentos separados por una pared móvil (Fig. 1.1), el gas que tiene la mayor presión tenderá a comprimir (reducir el volumen de) el gas que tiene la menor presión. La presión del gas que tiene mayor presión caerá cuando éste se expanda y la del gas con menor presión aumentará cuando éste se comprima. En cierto punto las dos presiones se igualan y la pared no tendrá más tendencia a moverse. Esta condición de igualdad de presiones a cada lado de la pared móvil (émbolo) constituye un estado de **equilibrio mecánico** entre dos gases. Por ende, la presión del gas indica si dos gases contenidos en compartimentos separados por una pared móvil estarán en equilibrio mecánico.

(b) Medida de la presión

La presión ejercida por la atmósfera se mide con el **barómetro.** La versión original del barómetro (inventado por Torricelli, discípulo de Galileo) fue un tubo invertido con mercurio, sellado en el extremo superior. Cuando la columna de mercurio está en equilibrio mecánico con la atmósfera, la presión en su base es igual a la ejercida por la

Comentario 1.1
El Sistema Internacional de unidades (SI) se expone en el *Apéndice* 1.

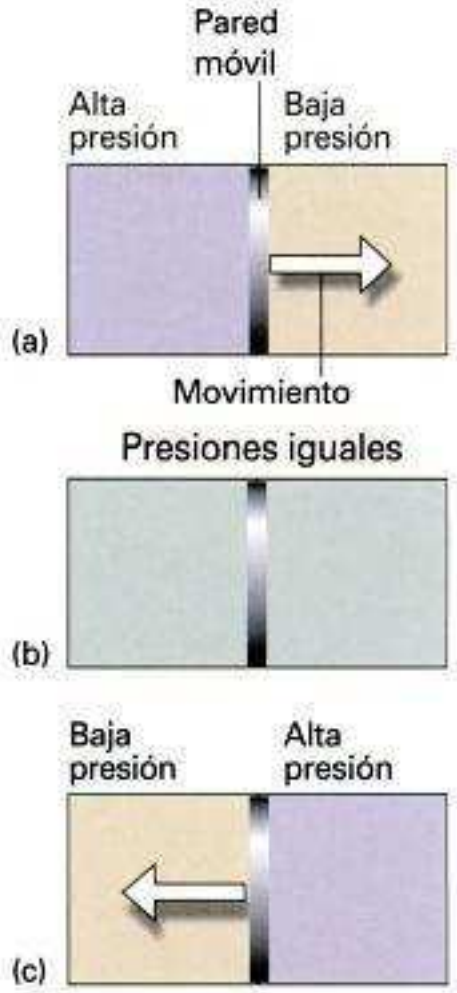
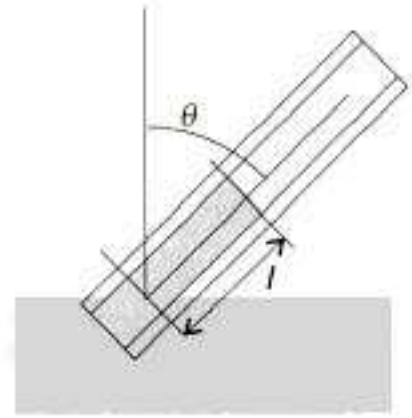


Fig. 1.1 Cuando una región de alta presión se halla separada de otra de baja presión por una pared móvil, la pared será empujada de una región a la otra, como en (a) y (c). Sin embargo, si las dos presiones son idénticas, la pared no se moverá (b). La última condición corresponde al equilibrio mecánico entre dos regiones.

Copyrighted material

atmósfera. Por lo tanto, la altura de la columna de mercurio es proporcional a la presión externa.



1

Ejemplo desarrollado 1.1 *Cálculo de la presión ejercida por una columna de líquido*

Derive una ecuación para la presión en la base de una columna de líquido de densidad ρ (rho) y altura h en la superficie de la Tierra.

Método La presión se define como $p = F/A$, donde F es la fuerza aplicada al área A, y $F = mg$. Para calcular F se necesita conocer la masa m de la columna de líquido, que es su densidad ρ multiplicada por su volumen V: $m = \rho V$. El primer paso, por consiguiente, es calcular el volumen de una columna cilíndrica de líquido.

Respuesta Sea A el área transversal a la columna; luego, su volumen es Ah y su masa es $m = \rho Ah$. La fuerza que la columna de esta masa ejerce en su base es

$$F = mg = \rho Ahg$$

La presión en la base de la columna es, por consiguiente,

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho gh \tag{1.3}$$

Nótese que la presión es independiente de la forma y el área transversal de la columna. La masa de una columna de altura dada se incrementa con el aumento del área, pero la fuerza que aquella determina actúa sobre un área mayor de tal forma que ambos efectos se cancelan.

Autoevaluación 1.2 Derive una expresión para la presión en la base de una columna de líquido de largo l inclinada un ángulo θ (theta) respecto de la vertical (**1**). [$p = \rho gl \cos\theta$]

La presión de una muestra de gas dentro de un recipiente se mide por medio de manómetros, dispositivos con propiedades eléctricas que dependen de la presión. Por ejemplo, el *manómetro de Bayard-Alpert* se basa en la ionización de las moléculas presentes en el gas, y la corriente resultante de iones es interpretada en términos de presión. En un *manómetro de capacitancia*, se mide la deflexión de un diafragma con respecto a un electrodo fijo a través de sus efectos sobre la capacitancia del arreglo. Ciertos semiconductores también reaccionan a la presión y son usados como transductores en manómetros de estado sólido.

(c) Temperatura

El concepto de temperatura surge de la observación de que puede ocurrir un cambio del estado físico (por ejemplo, un cambio de volumen) al poner dos objetos en contacto, como cuando un metal al rojo es sumergido en agua. Luego veremos (Sección 2.1) que el cambio en el estado puede ser interpretado como originado por el flujo de energía, como calor, desde un objeto al otro. La **temperatura**, T, es la propiedad que indica la dirección del flujo de energía a través de una pared rígida, termicamente conductora. Si la energía fluye de A a B cuando están en contacto, decimos que A tiene mayor temperatura que B (Fig. 1.2).

Será útil distinguir entre dos tipos de límites que pueden separar a los objetos. El límite es **diatérmico** (termicamente conductor) si se observa un cambio de estado cuando dos objetos que se hallan a diferentes temperaturas se ponen en contacto.[1] Los

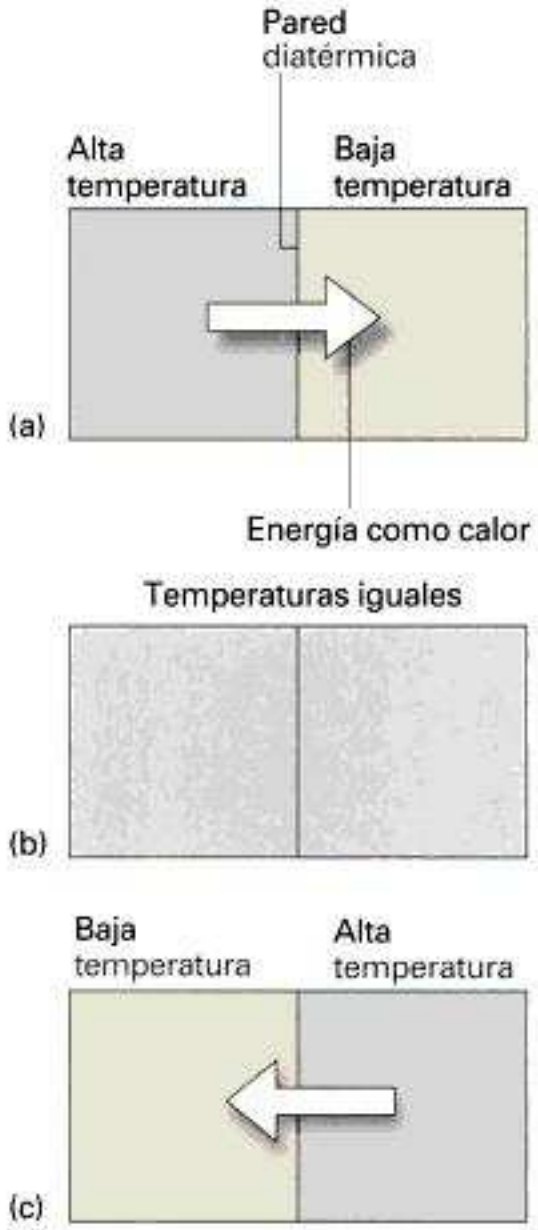


Fig. 1.2 La energía fluye como calor desde una región de alta temperatura a una de temperatura más baja si las dos se hallan en contacto a través de una pared diatérmica, como en (a) y (c). Sin embargo, si las dos regiones tienen temperaturas idénticas, no hay transferencia de energía como calor aunque las dos regiones se hallen separadas por una pared diatérmica (b). La última condición corresponde a las dos regiones cuando se hallan en equilibrio térmico.

[1] La palabra *dia* del griego para "a través".

Copyrighted material

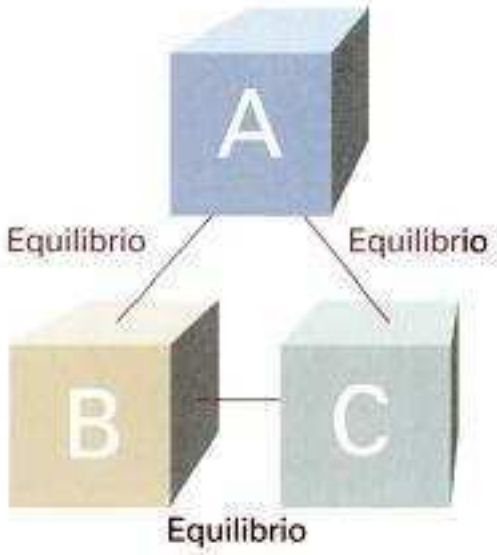


Fig. 1.3 La experiencia resumida por la ley cero de la termodinámica indica que si un objeto A se halla en equilibrio térmico con B y B en equilibrio térmico con C, C está en equilibrio térmico con A.

recipientes metálicos tienen paredes diatérmicas. El límite es **adiabático** (aislante térmico) si no ocurren cambios aunque los dos objetos tengan temperaturas diferentes. Un frasco de vacío es una aproximación al recipiente adiabático.

La temperatura es una propiedad que indica si dos objetos en contacto a través de un límite diatérmico pueden estar en "equilibrio térmico". Hay **equilibrio térmico** si no ocurre cambio de estado alguno cuando dos objetos A y B están en contacto a través de un límite diatérmico. Supóngase que un objeto A (el cual puede pensarse como un bloque de hierro) se halla en equilibrio térmico con un objeto B (un bloque de cobre) y que B está también en equilibrio térmico con otro objeto C (un recipiente de agua). Se halló experimentalmente que A y C también estarán en equilibrio térmico cuando se ponen en contacto (Fig. 1.3). La observación se halla resumida en la **ley cero de la termodinámica**:

> Si A se halla en equilibrio térmico con B, y B en equilibrio térmico con C, luego C se halla también en equilibrio térmico con A.

La ley cero justifica el concepto de temperatura y el uso del **termómetro** como dispositivo para medir la temperatura. Así, supongamos que B es un capilar de vidrio que contiene un líquido, tal como mercurio, que se expande significativamente cuando la temperatura aumenta. Cuando A se halla en contacto con B, la columna de mercurio en el último tiene cierta longitud. De acuerdo con la ley cero, si la columna de mercurio en B conserva la misma longitud cuando se coloca en contacto térmico con otro objeto C, se puede predecir que no ocurrirá cambio de estado de A y C cuando ellos estén en contacto térmico. Es más, podemos usar el largo de la columna de mercurio como una medida de las temperaturas de A y C.

En los primeros días de la termometría (y aún hay en la práctica en los laboratorios), a las temperaturas se las relacionó con la longitud de una columna de líquido, y la diferencia de longitudes observada cuando el termómetro se pone en contacto con hielo en fusión y luego con agua en ebullición, se divide en 100 partes llamadas "grados" cuyo punto más bajo es llamado 0. Este procedimiento condujo a la **escala Celsius** de temperatura. En este texto, la temperatura en la escala Celsius se denota como θ y se expresa en *grados Celsius* (°C). Sin embargo, debido a que diversos líquidos se expanden en diferentes medidas, y no siempre lo hacen uniformemente en un intervalo dado, los termómetros construidos de distintos materiales muestran diferentes valores numéricos de la temperatura entre sus puntos fijos. La presión de un gas, sin embargo, puede usarse para construir una **escala de temperatura de un gas ideal**, independiente de la identidad del gas. La escala del gas ideal resulta idéntica a la **escala termodinámica de temperatura** que será introducida en la Sección 3.2c; de ahora en más se usará la última expresión para evitar la proliferación de nombres. En la escala termodinámica de temperatura, las temperaturas se denominan T y normalmente se informan en kelvin, K (no °K). Las temperaturas termodinámica y Celsius se relacionan por la expresión exacta

$$T/\mathrm{K} = \theta/^{\circ}\mathrm{C} + 273{,}15 \tag{1.4}$$

Esta relación, en la forma $\theta/^{\circ}\mathrm{C} = T/\mathrm{K} - 273{,}15$, es la definición habitual de la escala Celsius en términos de la más fundamental **escala Kelvin**, e implica que una diferencia en la temperatura de 1°C es equivalente a una diferencia de 1 K.

Nota sobre buenas prácticas Se escribe $T = 0$, no $T = 0$ K para la temperatura cero en la escala termodinámica de temperatura. Esta escala es absoluta, y la temperatura más baja es 0 independientemente del tamaño de las divisiones en la escala (así como $p = 0$ para presión cero, independientemente del tamaño de las unidades que adoptamos, tal como bar o pascal). Sin embargo, se escribe 0°C porque la escala Celsius no es absoluta.

Copyrighted material

Ejemplo 1.1 *Conversión de temperaturas*

Para expresar 25,00 °C en kelvins, se usa la ec. 1.4

$$T/\text{K} = (25{,}00°\text{C})/°\text{C} + 273{,}15 = 25{,}00 + 273{,}15 = 298{,}15$$

Nótese que las unidades (en este caso, °C) se cancelan como si fueran números. Éste es el procedimiento llamado "cálculo de magnitudes", en el cual una magnitud física (tal como la temperatura) es el producto de un valor numérico (25,00) y una unidad (1°C). Multiplicando ambos miembros por la unidad K, queda $T = 298{,}15$ K.

Nota sobre buenas prácticas Cuando en una ecuación las unidades necesitan ser especificadas, el procedimiento aprobado, que evita cualquier ambigüedad, es escribir (cantidad física)/unidades, que da un número adimensional, tal como (25,00°C)/°C = 25,00 en este *Ejemplo*. Las unidades pueden ser multiplicadas y canceladas como si fueran números.

1.2 Las leyes de los gases

La ecuación de estado de un gas a baja presión fue establecida por combinación de una serie de leyes empíricas.

(a) Ley del gas ideal

Asumimos que son conocidas las siguientes leyes para gases:

Ley de Boyle: pV = constante, con n y T constantes (1.5)°

Ley de Charles: V = constante × T, con n y p constantes (1.6a)°

p = constante × T, con n y V constantes (1.6b)°

Principio de Avogadro:[2] V = constante × n, con p y T constantes (1.7)°

Las leyes de Boyle y Charles son ejemplos de **leyes límite**, leyes que son exactas sólo dentro de ciertos límites, en este caso $p \to 0$. Las ecuaciones válidas en este sentido límite serán señaladas con un ° en el número de ecuación, como en las expresiones precedentes. El principio de Avogadro se enuncia comúnmente como "volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas". Así expresado, su exactitud aumenta cuando $p \to 0$. A pesar de que estas relaciones son estrictamente ciertas solo a $p = 0$, son razonablemente confiables a presiones normales ($p \approx 1$ bar) y son ampliamente usadas en química.

La figura 1.4 ilustra la variación de la presión de una muestra de gas con el cambio de volumen. Cada una de las curvas en el gráfico corresponde a una temperatura y es llamada **isoterma**. De acuerdo con la ley de Boyle, las isotermas de los gases son hipérbolas. Una representación alternativa sería el gráfico de presión en función de 1/volumen, que se observa en la figura 1.5. La variación lineal del volumen con el cambio de temperatura, resumida por la ley de Charles, se ilustra en la figura 1.6. Las líneas en esta ilustración son ejemplos de **isobaras**, o líneas que muestran la variación de propiedades a presión constante. La figura 1.7 ilustra la variación lineal de la presión con el cambio de temperatura. Las líneas en este diagrama son **isocoras**, o líneas que muestran la variación de propiedades a volumen constante.

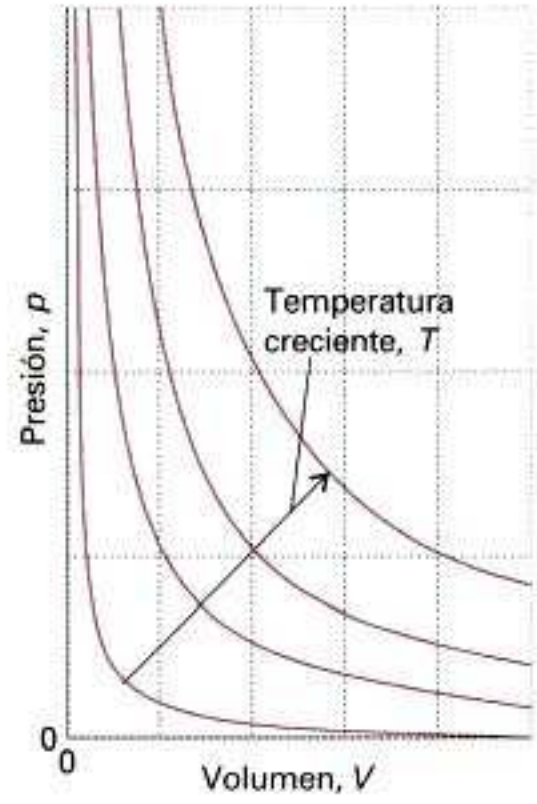


Fig. 1.4 Relación entre la presión y el volumen de una cantidad fija de un gas ideal a diferentes temperaturas. Cada curva es una hipérbola (pV = constante) y es llamada *isoterma*.

Exploración[3] Explore la variación de la presión de 1,5 mol de CO_2(g) con el volumen, cuando éste se comprime a (a) 273 K, (b) 373 K desde 30 dm^3 hasta 15 dm^3.

Comentario 1.2

Una hipérbola es una curva que se obtiene graficando y en función de x con xy = constante.

[2] El principio de Avogadro es un principio antes que una ley (un resumen de experiencia) porque éste depende de la validez de un modelo, en este caso, la existencia de moléculas. A pesar de que no existen dudas de la existencia de las moléculas, éste es aun un principio basado en un modelo más que una ley.

[3] Para resolver esta y otras *Exploraciones*, se sugiere el uso de software matemático.

Copyrighted material

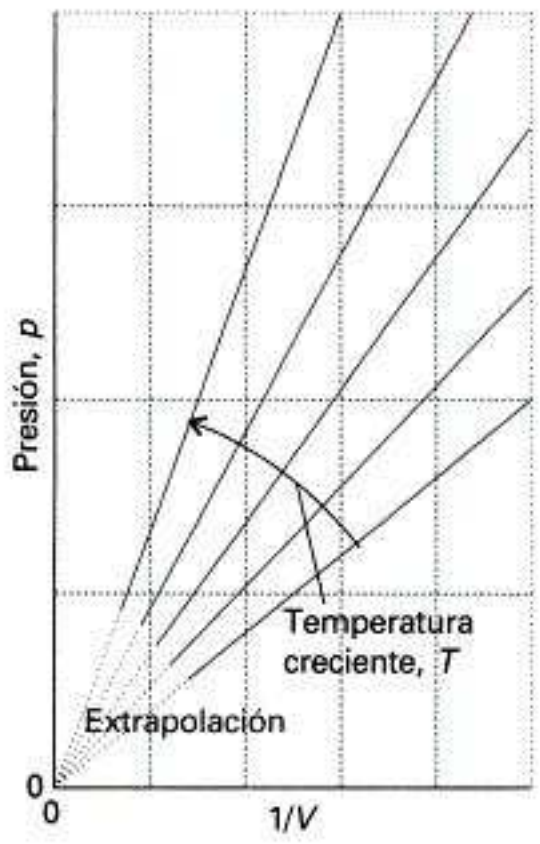


Fig. 1.5 Las líneas rectas se obtienen cuando la presión se grafica en función de $1/V$ a temperatura constante.

Exploración Repita la *Exploración 1.4*, pero grafique los datos como p en función de $1/V$.

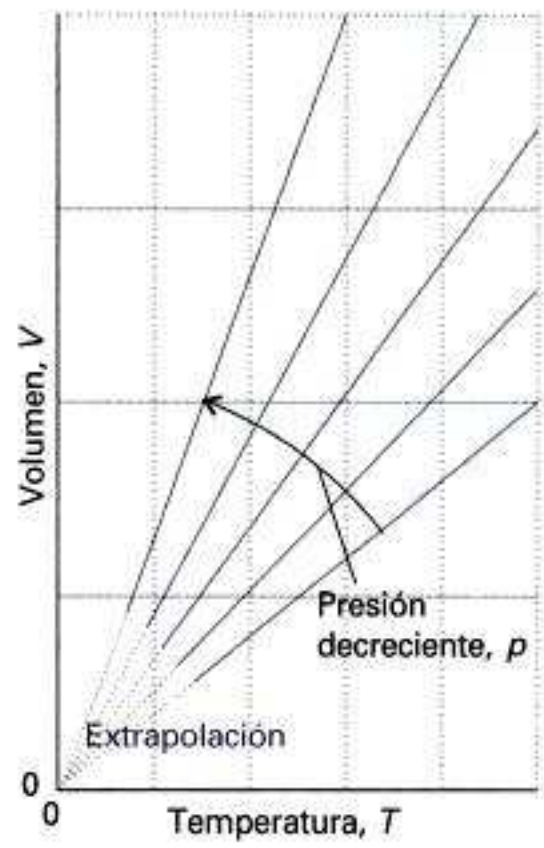


Fig. 1.6 La variación del volumen de una cantidad fija de gas con la temperatura a presión constante. Note que en cada caso las isobaras se extrapolan a volumen cero para $T = 0$, o $\theta = -273°C$.

Exploración Explore la variación del volumen de 1,5 moles de $CO_2(g)$ en un recipiente mantenido a (a) 1,00 bar, (b) 0,50 bar, cuando es enfriado desde 373 K hasta 273 K.

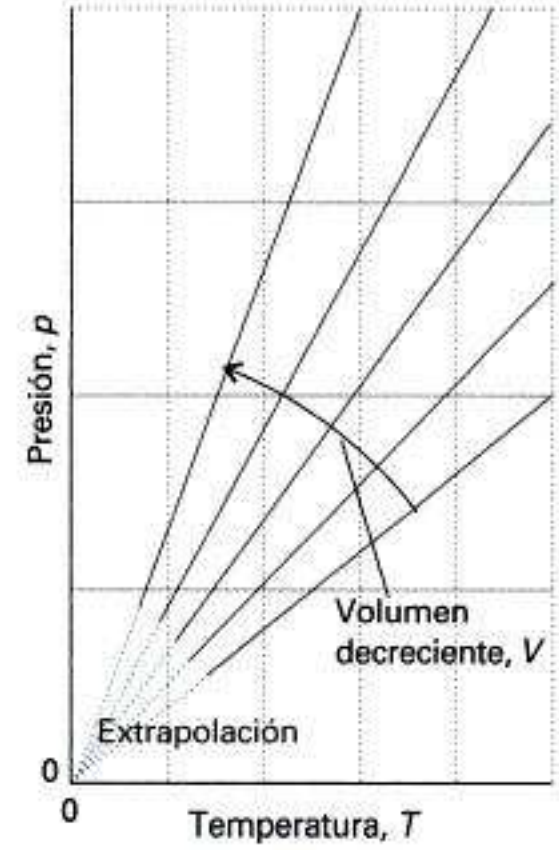


Fig. 1.7 La presión también varía linealmente con la temperatura a volumen constante, y se extrapola a cero para $T = 0$ (−273°C).

Exploración Explore la variación de la presión de 1,5 moles de $CO_2(g)$ en un contenedor de volumen (a) 30 dm^3, (b) 15 dm^3 con la temperatura, cuando es enfriado desde 373 K hasta 273 K.

Nota sobre buenas prácticas Para probar la validez de una relación entre dos variables, es mejor representarlas de tal forma que el gráfico sea una línea recta; las desviaciones de la línea recta son mucho más fáciles de detectar que las desviaciones de una curva.

Las observaciones empíricas resumidas por las ecs. 1.5-7 pueden combinarse en una expresión simple:

$$pV = \text{constante} \times nT$$

Esta expresión es congruente con la ley de Boyle (pV = constante) cuando n y T son constantes, con ambas formas de la ley de Charles ($p \propto T$, $V \propto T$) cuando n y V o p son constantes, y con el principio de Avogadro ($V \propto n$) cuando p y T son constantes. La constante de proporcionalidad, que de acuerdo con la experiencia es la misma para todos los gases, se denota R y se denomina la **constante de los gases**. La expresión resultante

$$pV = nRT \qquad (1.8)^\circ$$

es la **ecuación del gas ideal**. Ésta es la ecuación de estado aproximada de cualquier gas, y se cumple con mayor precisión cuando la presión del gas se aproxima a cero. Un gas que obedece la ec. 1.8 en forma exacta bajo todas las condiciones es llamado **gas ideal** (o *gas perfecto*). Un **gas real** se comporta de manera más parecida a un gas ideal cuanto más baja es la presión, y la ec. 1.8 lo describe en forma exacta en el límite de $p \to 0$. La constante de los gases R puede determinarse por evaluación de $R = pV/nT$ para un gas en el límite de presión cero (para garantizar que éste se comporta idealmente). Sin

Copyrighted material

embargo, un valor más preciso puede obtenerse por medición de la velocidad del sonido en un gas a baja presión (en la práctica se utiliza argón) y extrapolando su valor a presión cero. El cuadro 1.2 enumera el valor de R expresado en diferentes unidades.

Cuadro 1.2 La constante de los gases

R	
8,314 47	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$8{,}205\ 74 \times 10^{-2}$	$dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$8{,}314\ 47 \times 10^{-2}$	$dm^3\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1}$
8,314 47	$Pa\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$
62,364	$dm^3\ Torr\ K^{-1}\ mol^{-1}$
1,987 21	$cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$

Interpretación molecular 1.1 *El modelo cinético de los gases*

La explicación molecular de la ley de Boyle es la siguiente: si una muestra de gas se comprime a la mitad de su volumen, impactará sobre las paredes, en un período, dado el doble de la cantidad de moléculas que antes de ser comprimido. Como resultado, la fuerza promedio ejercida sobre las paredes se duplica. Por lo tanto, cuando el volumen se reduce a la mitad la presión del gas se duplica, y $p \times V$ es una constante. La ley de Boyle se aplica a todos los gases independientemente de su identidad química (con tal de que su presión sea baja) porque a presiones bajas la separación media de las moléculas es tan grande que no se ejercen influencias mutuas entre ellas y de esta forma viajan independientemente. La explicación molecular de la ley de Charles se basa en que la elevación de la temperatura de un gas corresponde al incremento de la velocidad promedio de sus moléculas. Los choques moleculares contra las paredes son más frecuentes y enérgicos. Por lo tanto, ejercen mayor presión sobre las paredes del recipiente.

Estos conceptos cualitativos se hallan expresados cuantitativamente en términos del modelo cinético de los gases, el cual es descrito en forma más completa en el Capítulo 21. Brevemente, el modelo cinético se basa en tres premisas:

1. El gas consiste en moléculas de masa m en incesante movimiento al azar.

2. El tamaño de las moléculas es despreciable, en el sentido que sus diámetros son mucho menores que el promedio de la distancia recorrida entre colisiones.

3. Las moléculas interactúan sólo en forma breve e infrecuente, en colisiones elásticas.

Una *colisión elástica* es una colisión en la cual la energía cinética traslacional total de las moléculas se conserva. Desde las mismas consideraciones económicas del modelo cinético, se puede deducir (como se verá en detalle en el Capítulo 21) que la presión y el volumen del gas se hallan relacionados por

$$pV = \tfrac{1}{3}nMc^2 \qquad (1.9)^\circ$$

donde $M = mN_A$ es la masa molar de las moléculas y c es la *raíz de la velocidad cuadrática media* de las moléculas, la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las velocidades, v, de las moléculas:

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \qquad (1.10)$$

Vemos que, si la raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas depende sólo de la temperatura, a temperatura constante

$$pV = \text{constante}$$

que es la ley de Boyle. Además, para que la ec. 1.9 sea la ecuación de estado de un gas ideal, su miembro derecho debe ser igual a nRT. Se concluye que la raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas en un gas a una temperatura T debe ser

$$c = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (1.11)^\circ$$

Podemos concluir que la *raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas de un gas es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molar*. Esto es, al aumentar la temperatura, aumenta la raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas, y, a una temperatura dada, las moléculas pesadas viajan más lentamente que las livianas. La raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas de N_2, por ejemplo, resulta ser 515 m s^{-1} a 298 K de acuerdo con la ec. 1.11.

Comentario 1.3
Para un objeto de masa m que se desplaza a una velocidad v, la energía cinética es $E_K = \frac{1}{2}mv^2$. La energía potencial, E_p o V, de un objeto es la energía que resulta de su posición (no de su velocidad). No existen expresiones universales para la energía potencial porque esta depende del tipo de interacción que experimenta el objeto.

Copyrighted material

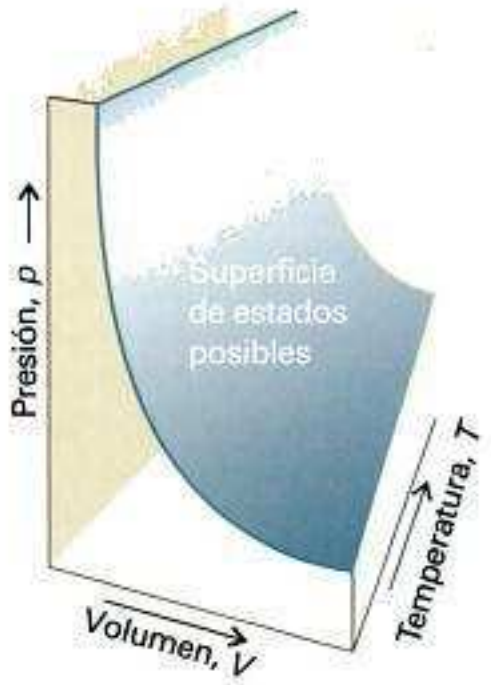


Fig. 1.8 Región de la superficie *p*, *V*, *T* de una cantidad fija de gas ideal. Los puntos que forman la superficie indican los únicos estados posibles del gas.

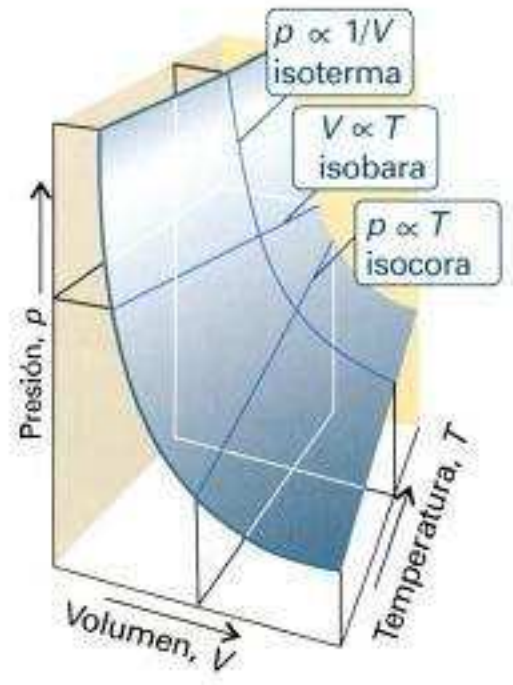


Fig. 1.9 Las secciones a través de la superficie mostrada en la figura 1.8 dan las isotermas (a temperatura constante) que se observan en la figura 1.4 y las isobaras que se observan en la figura 1.6.

La superficie en la figura 1.8 es el gráfico de la presión de una cantidad fija de gas ideal en función de su volumen y temperatura termodinámica correspondiente a la ec. 1.8. La superficie describe los únicos estados posibles de un gas ideal: el gas no puede existir en estados que no correspondan a puntos en la superficie. Los gráficos en las figuras 1.4 y 1.6 son secciones de la superficie (Fig. 1.9).

Ejemplo desarrollado 1.2 *Aplicación de la ecuación del gas ideal*

En un proceso industrial, el nitrógeno se calienta hasta 500 K en un tanque de volumen constante. Si el nitrógeno entra al tanque a 100 atm y 300 K, ¿qué presión ejercería a la temperatura de trabajo si se comportara como un gas ideal?

Método Se espera que la presión sea mayor, teniendo en cuenta el incremento de la temperatura. La ley del gas ideal en la forma $PV/nT = R$ implica que, si las condiciones cambian de un conjunto de valores a otro, al ser PV/nT igual a una constante, los dos conjuntos de valores se hallan relacionados por la "ley combinada de los gases":

$$\frac{p_1V_1}{n_1T_1} = \frac{p_2V_2}{n_2T_2} \qquad (1.12)^\circ$$

Los datos conocidos y desconocidos se hallan resumidos en (**Diagrama 2**).

	n	*p*	*V*	*T*
Inicial	Igual	100	Igual	300
Final	Igual	?	Igual	500

2

Respuesta Se cancelan los volúmenes (porque $V_1 = V_2$) y las cantidades (porque $n_1 = n_2$) en ambos miembros de la ecuación de la ley combinada de los gases, y queda:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

que puede ser reordenada en

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

Copyrighted material

Luego, la sustitución de los valores da

$$p_2 = \frac{500\ \text{K}}{300\ \text{K}} \times (100\ \text{atm}) = 167\ \text{atm}$$

El experimento muestra que, bajo esas condiciones, la presión es realmente 183 atm; por lo tanto, la suposición de que el gas es ideal conduce a un 10 por ciento de error.

Autoevaluación 1.3 ¿Qué temperatura alcanzará la misma muestra si se ejerce una presión de 300 atm? [900 K]

La ecuación del gas ideal es de gran importancia en química física porque de ella derivan múltiples relaciones que se aplican en toda la termodinámica. Es también de considerable utilidad práctica para calcular las propiedades de un gas bajo una variedad de condiciones. Por ejemplo, el volumen molar, $V_m = V/n$, de un gas ideal bajo las llamadas **condiciones estándar de temperatura y presión** (CETP), lo cual significa 298,15 K y 1 bar (exactamente 10^5 Pa), se calcula fácilmente con $V_m = RT/p$ y da 24,789 $\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$. Una definición previa, **presión y temperatura estándar** (PTE), fue 0°C y 1 atm; a PTE, el volumen molar de una gas ideal es 22,414 $\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$. Entre otras aplicaciones, la ec. 1.8 puede utilizarse para analizar procesos en la atmósfera que originan las variaciones climáticas.

IMPACTO EN LAS CIENCIAS MEDIOAMBIENTALES

I1.1 Las leyes de los gases y el clima

La muestra más grande de gas fácilmente accesible es la atmósfera, una mezcla de gases cuya composición se resume en el cuadro 1.3. La composición se mantiene moderadamente constante por difusión y convección (los vientos, particularmente las turbulencias locales llamadas *remolinos*) pero la presión y temperatura varían con la altitud y con las condiciones locales, particularmente en la troposfera (la "esfera de cambio"), la capa que se extiende hasta una altura aproximada de 11 km.

Cuadro 1.3 La composición del aire seco a nivel del mar

	Porcentaje	
Componente	En volumen	En masa
Nitrógeno, N_2	78,08	75,53
Oxígeno, O_2	20,95	23,14
Argón, Ar	0,93	1,28
Dióxido de carbono, CO_2	0,031	0,047
Hidrógeno, H_2	$5,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-4}$
Neón, Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Helio, He	$5,2 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-5}$
Metano, CH_4	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
Criptón, Kr	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$
Óxido nítrico, NO	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$
Xenón, Xe	$8,7 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$
Ozono, O_3: verano	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$
invierno	$2,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$

Copyrighted material

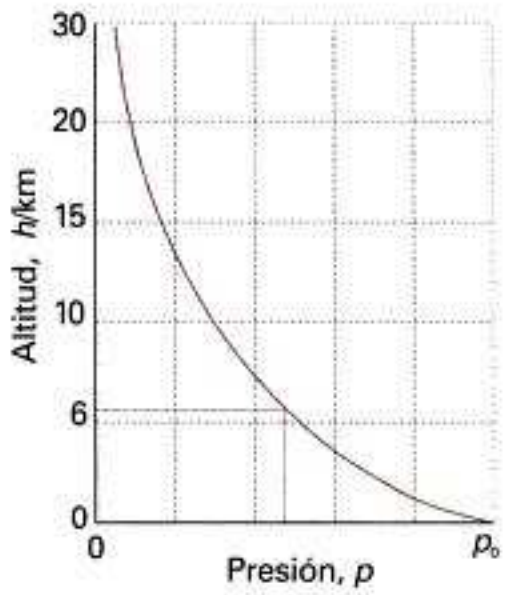


Fig. 1.10 Variación de la presión atmosférica con la altitud, como lo predice la fórmula barométrica y lo sugiere la "US Standard Atmosphere", que tiene en cuenta la variación de la temperatura con la altitud.

Exploración ¿Cómo cambiaría el gráfico si se tomara en cuenta la variación de la temperatura con la altitud? Construya un gráfico con un descenso lineal de la temperatura con la altitud.

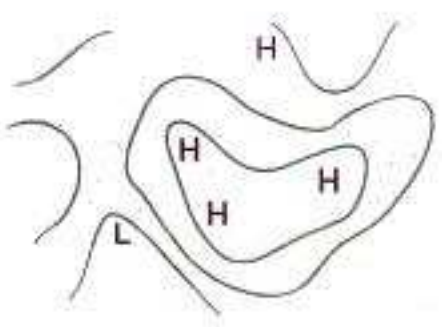


Fig. 1.11 Un típico mapa climático; en este caso, para los Estados Unidos el 1° de enero de 2000. H: alta presión o anticiclones. L: baja presión o ciclones.

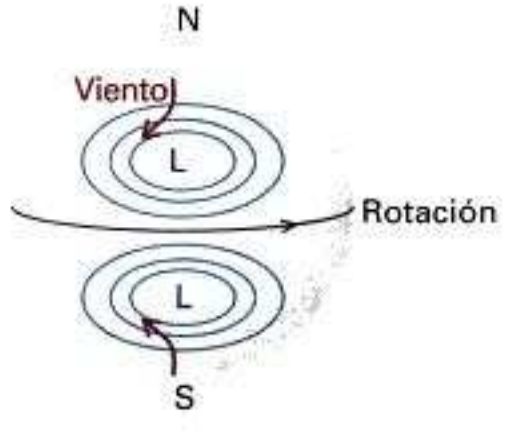


Fig. 1.12 El flujo del aire ("viento") alrededor de regiones de alta y baja presión en los hemisferios Norte y Sur. L: baja presión.

En la troposfera, la temperatura promedio es 15°C sobre el nivel del mar y cae hasta –57°C en la parte inferior de la tropopausa, a 11 km. Esta variación es mucho menos pronunciada cuando se expresa en la escala Kelvin, desde 288 K hasta 216 K, con un promedio de 268 K. Si suponemos que la temperatura tiene su valor promedio a lo largo de todo el ascenso hacia la tropopausa, luego la presión varía con la altitud, h, de acuerdo con la *fórmula barométrica*:

$$p = p_0 e^{-h/H}$$

donde p_0 es la presión sobre el nivel del mar y H es una constante aproximadamente igual a 8 km. Más específicamente, $H = RT/Mg$, donde M es la masa molar media del aire y T es la temperatura. La fórmula barométrica se ajusta a la distribución de presiones observadas bastante bien, aun para regiones muy por encima de la troposfera (véase Fig. 1.10). De acuerdo con ella, a una altura $h = H \ln 2$, o 6 km, la presión del aire y su densidad caen a la mitad de su valor sobre el nivel del mar.

Las variaciones locales de la presión, temperatura y composición en la troposfera se manifiestan como tiempo atmosférico. Una pequeña región del aire es llamada un *paquete*. Primero, notamos que un paquete de aire caliente es menos denso que el mismo paquete de aire frío. Cuando el paquete se eleva, se expande adiabáticamente (esto es, sin transferencia de calor desde el entorno), de modo que se enfría. El aire frío puede absorber menores concentraciones de vapor de agua que el aire caliente, por eso la humedad contenida en el aire frío forma nubes. Por consiguiente, los cielos nubosos pueden asociarse con aire que se eleva y los cielos claros con aire que desciende.

El movimiento del aire en las capas superiores puede llevar a la acumulación en algunas regiones y la pérdida de moléculas en otras regiones. En el primer caso el resultado es la formación de regiones de alta presión (o anticiclones) y en el segundo la de regiones de baja presión (depresiones o ciclones). Estas regiones se indican como H y L en el mapa del tiempo de la figura 1.11. Las líneas de presión constante –que difieren entre ellas en 4 mbar (400 Pa, aproximadamente 3 Torr)– marcadas en él se llaman *isobaras*. Las regiones de alta y baja presión pueden nombrarse, respectivamente, como *colinas* y *valles*.

En meteorología, los movimientos verticales en gran escala son llamados *convecciones*. Las presiones diferenciales horizontales son consecuencia del flujo de aire que llamamos *viento* (véase Fig. 1.12). Los vientos provenientes del norte en el hemisferio Norte y desde el sur en el hemisferio Sur son desviados hacia el oeste porque se desplazan desde una región donde la Tierra está rotando lentamente (en los polos) hacia donde está rotando más rápidamente (en el ecuador). Los vientos viajan casi paralelos a las isobaras, dejando las presiones bajas a la izquierda en el hemisferio Norte y a la derecha en el hemisferio Sur. En la superficie, donde su velocidad es menor, el viento tiende a adoptar una dirección perpendicular a las isobaras, desde las presiones altas a las bajas. Este movimiento diferencial produce un flujo de aire en espiral centrífugo en sentido horario en el hemisferio Norte alrededor de un anticiclón y un flujo de aire en espiral centrípeto en sentido antihorario alrededor de un ciclón.

El aire perdido de regiones de alta presión es restablecido mediante una corriente de aire que converge en la región y desciende. Como hemos visto, el aire descendente se asocia con cielos claros; también, al descender, se calienta por compresión, de modo que las regiones de alta presión se relacionan con elevadas temperaturas de superficie. En invierno, el aire frío de la superficie puede evitar completamente el descenso del aire, fenómeno que produce *inversión* de la temperatura, con una capa de aire caliente sobre una capa de aire frío. Las condiciones geográficas también pueden atrapar el aire frío, como en la ciudad de Los Angeles, y los contaminantes fotoquímicos que conocemos como *smog* pueden quedar atrapados bajo la capa caliente.

(b) Mezclas de gases

Cuando se trabaja con mezclas de gases, por lo general se necesita conocer la contribución que cada componente hace a la presión total de la muestra. La **presión parcial**, p_J, de un gas J en una mezcla (cualquier gas, no necesariamente un gas ideal) se define como

$$p_J = x_J p \qquad [1.13]$$

Copyrighted material

donde x_J es la **fracción molar** del componente J, la cantidad de J expresada como una fracción de la cantidad total de moléculas, n, en la muestra:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \qquad n = n_A + n_B + \cdots \tag{1.14}$$

Cuando no hay moléculas del gas J, $x_J = 0$; cuando sólo hay moléculas de J, $x_J = 1$. Por lo tanto, de la definición de x_J se deduce que, cualquiera sea la composición de la mezcla $x_A + x_B + \cdots = 1$ y, además, que la suma de las presiones parciales es igual a la presión total:

$$p_A + p_B + \cdots = (x_A + x_B + \cdots)p = p \tag{1.15}$$

Esta relación es verdadera para gases tanto reales como ideales.

Cuando todos los gases son ideales, la presión parcial como se define en la ec. 1.13 es también la presión que cada gas ejercería si ocupara él solo el mismo recipiente a la misma temperatura. Este último es el significado original de "presión parcial". Este significado fue la base de la formulación original de la **ley de Dalton**:

> La presión ejercida por una mezcla de gases es la suma de las presiones que cada uno ejercería si él solo ocupara el recipiente.

Entonces, la relación entre la presión parcial (como se define en la ec. 1.13) y la presión total (como se expresa en la ec. 1.15) es verdadera para todos los gases, y la identificación de la presión parcial con la presión que el gas ejercería por sí solo es válida únicamente para un gas ideal.

Ejemplo desarrollado 1.3 *Cálculo de las presiones parciales*

La composición porcentual en masa del aire seco al nivel del mar es aproximadamente: N_2, 75,5; O_2, 23,2; Ar, 1,3. ¿Cuál es la presión parcial de cada componente cuando la presión total es 1,00 atm?

Método Las especies con elevada fracción molar tendrán proporcionalmente alta presión parcial. Las presiones parciales se hallan definidas por la ec. 1.13. Para usar la ecuación, necesitamos conocer las fracciones molares de los componentes. Para calcular las fracciones molares, las cuales están definidas por la ec. 1.14, usamos el hecho de que la cantidad de moléculas J de masa molar M_J en una muestra de masa m_J es $n_J = m_J/M_J$. Las fracciones molares son independientes de la masa total de la muestra, de modo que podemos elegir que ésta sea 100 g (lo cual hace que la conversión de porcentajes a masa sea muy sencilla). Así, la masa de N_2 presente es 75,5 por ciento de 100 g, lo cual es 75,5 g.

Respuesta La cantidad de cada tipo de molécula presente en 100 g de aire, en el cual las masas de N_2, O_2, y Ar son 75,5 g, 23,2 g y 1,3 g, respectivamente, son

$$n(N_2) = \frac{75{,}5\ \text{g}}{28{,}02\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{75{,}5}{28{,}02}\ \text{mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23{,}2\ \text{g}}{32{,}00\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{23{,}2}{32{,}00}\ \text{mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1{,}3\ \text{g}}{39{,}95\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{1{,}3}{39{,}95}\ \text{mol}$$

Estas tres cantidades, 2,69 moles, 0,725 mo y 0,033 mol, respectivamente, suman 3,45 moles. La fracción molar se obtiene dividiendo cada una de las cantidades an-

Copyrighted material

teriores entre 3,45 moles, y las presiones parciales se calculan por multiplicación de la fracción molar por la presión total (1,00 atm):

	N_2	O_2	Ar
Fracción molar:	0,780	0,210	0,0096
Presión parcial/atm:	0,780	0,210	0,0096

No es necesario asumir que los gases son ideales: las presiones parciales se hallan definidas como $p_J = x_J p$ para cualquier clase de gas.

Autoevaluación 1.4 Al considerar el dióxido de carbono los porcentajes en masa son 75,52 (N_2), 23,15 (O_2), 1,28 (Ar), y 0,046 (CO_2). ¿Cuáles son las presiones parciales cuando la presión total es 0,900 atm? [0,703, 0,189, 0,0084, 0,00027 atm]

Gases reales

Los gases reales no obedecen exactamente la ley del gas ideal. Las desviaciones de la ley son particularmente importantes a altas presiones y bajas temperaturas, en especial cuando el gas se halla en el punto de condensación a líquido.

1.3 Interacciones moleculares

Los gases reales muestran desviaciones de la ley del gas ideal porque las moléculas interactúan unas con otras. Las fuerzas repulsivas entre moléculas intervienen en las expansiones y las atractivas en las compresiones.

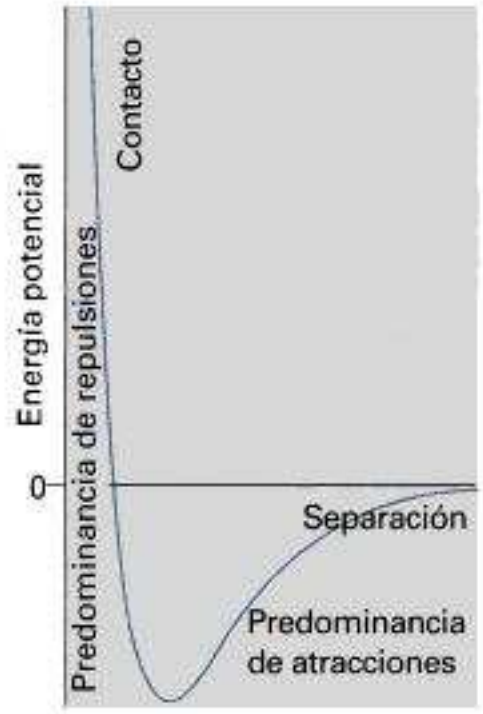


Fig. 1.13 Variación de la energía potencial de dos moléculas según su separación. La elevada energía potencial positiva (a separaciones muy pequeñas) indica que las interacciones entre ellas son fuertemente repulsivas a esas distancias. Para separaciones intermedias, donde la energía potencial es negativa, las interacciones atractivas son dominantes. Para grandes distancias (a la derecha) la energía potencial es cero y no existe interacción entre las moléculas.

Las fuerzas repulsivas son significativas sólo cuando las moléculas están casi en contacto: éstas son las interacciones de corto alcance, aún en una escala medida en diámetros moleculares (Fig. 1.13). Debido a que son interacciones de corto alcance, se puede esperar que las repulsiones sean importantes sólo cuando la distancia media de separación de las moléculas es pequeña. Es el caso de presiones altas, cuando muchas moléculas ocupan un pequeño volumen. Por otro lado, las fuerzas atractivas intermoleculares tienen relativamente largo alcance y son efectivas sobre varios diámetros moleculares. Éstas son importantes cuando las moléculas están suficientemente cerca pero no necesariamente en contacto (a separaciones intermedias en la Fig. 1.13). Las fuerzas atractivas no son efectivas cuando las moléculas se hallan lejos (muy a la derecha en la Fig. 1.13). Las fuerzas intermoleculares son también importantes cuando la temperatura es muy baja, de modo que las moléculas viajan con baja velocidad media y pueden ser capturadas por alguna otra molécula.

A bajas presiones, cuando la muestra ocupa un gran volumen, las moléculas están tan alejadas entre sí la mayoría del tiempo que las fuerzas intermoleculares no juegan un papel significativo, y el gas se comporta como si fuera ideal. A presiones moderadas, cuando la separación media de las moléculas es sólo unos pocos diámetros moleculares, las fuerzas atractivas dominan a las fuerzas repulsivas. En este caso, es esperable que el gas sea más compresible que un gas ideal porque las fuerzas ayudan a mantener las moléculas juntas. A presiones altas, cuando la separación media de las moléculas es pequeña, las fuerzas repulsivas son dominantes y es esperable que el gas sea menos compresible porque las fuerzas tienden a separar las moléculas.

(a) El factor de compresión

El **factor de compresión**, Z, de un gas es el cociente entre su volumen molar medido, $V_m = V/n$, y el volumen molar de un gas ideal, V_m^o a la misma presión y temperatura:

Copyrighted material

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o} \qquad [1.16]$$

Dado que el volumen molar de un gas ideal es igual a RT/p, una expresión equivalente es $Z = RT/pV_m^o$, que puede escribirse como

$$pV_m = RTZ \qquad (1.17)$$

Como para un gas ideal $Z = 1$ bajo cualquier condición, las desviaciones de Z del valor 1 constituyen una medida del apartamiento del comportamiento ideal.

Algunos valores experimentales de Z s muestran en la figura 1.14. A muy bajas presiones, todos los gases graficados tienen $Z = 1$ y se comportan casi como gases ideales. A altas presiones, todos los gases poseen $Z > 1$, lo cual significa que poseen un volumen molar mayor que el de un gas ideal. Las fuerzas repulsivas son en este caso dominantes. A presiones intermedias, la mayoría de los gases tienen $Z < 1$, lo que indica que las fuerzas atractivas reducen el volumen molar por debajo del volumen de un gas ideal.

(b) Coeficientes del virial

La figura 1.15 muestra las isotermas experimentales del dióxido de carbono. Para mayores volúmenes molares y altas temperaturas, las isotermas del gas real no difieren en gran medida de las isotermas del gas ideal. Las pequeñas diferencias sugieren que la ley del gas ideal es de hecho el primer término de una expresión de la forma

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \cdots) \qquad (1.18)$$

Esta expresión es un ejemplo de un procedimiento común en química física, en el cual una ley simple que es conocida como una buena primera aproximación (en este caso

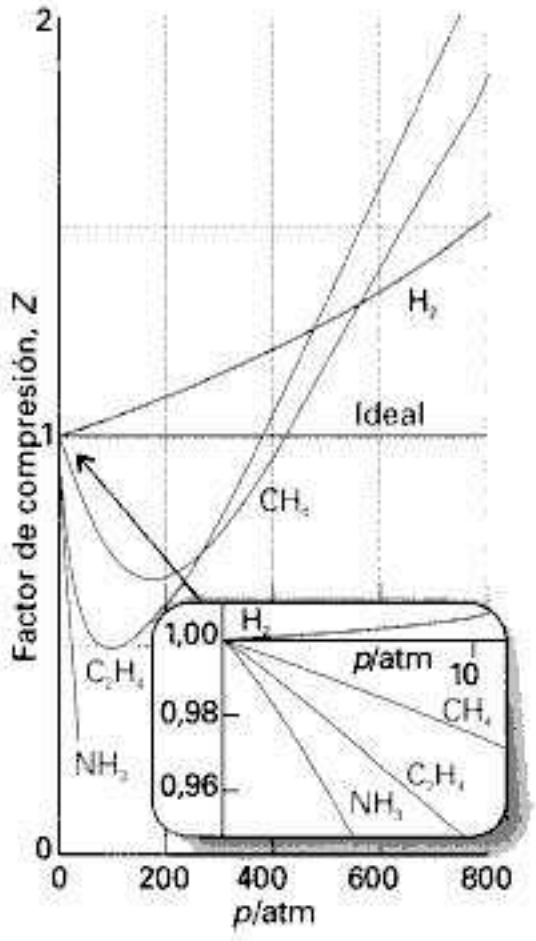


Fig. 1.14 La variación del factor de compresión Z con la presión para diversos gases a 0°C. Un gas ideal tiene $Z = 1$ a todas las presiones. Nótese que, aunque las curvas alcanzan el valor 1 cuando $p \to 0$, lo hacen con diferentes pendientes.

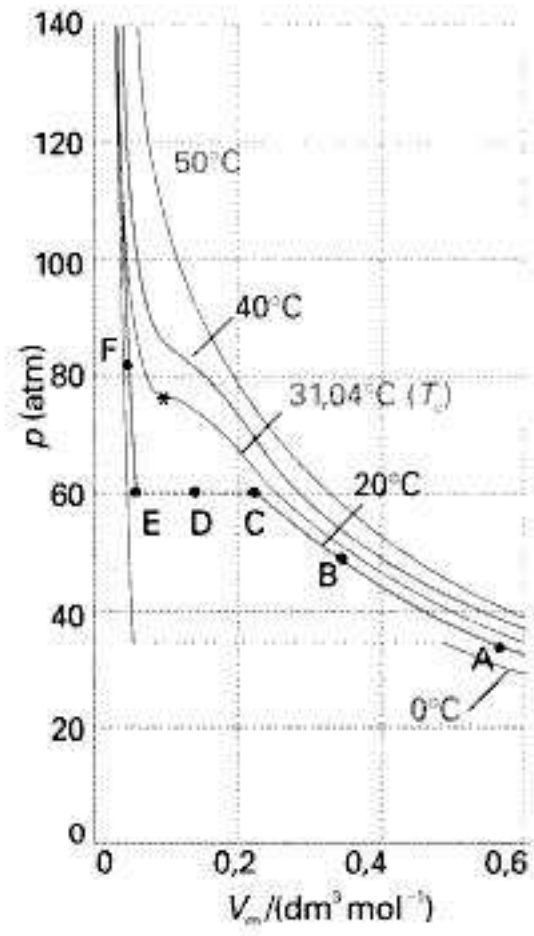


Fig. 1.15 Isotermas experimentales de dióxido de carbono a varias temperaturas. La isoterma a 31,04°C o a la temperatura crítica es la "isoterma crítica". El punto crítico se halla marcado con un asterisco.

Copyrighted material

Comentario 1.4
Las expansiones en serie se estudian en el *Apéndice 2*.

Cuadro sinóptico 1.4* Segundo coeficiente del virial, $B/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$

	Temperatura	
	273 K	600 K
Ar	−21,7	11,9
CO_2	−149,7	−12,4
N_2	−10,5	21,7
Xe	−153,7	−19,6

* Más valores se dan en la *Sección de datos*.

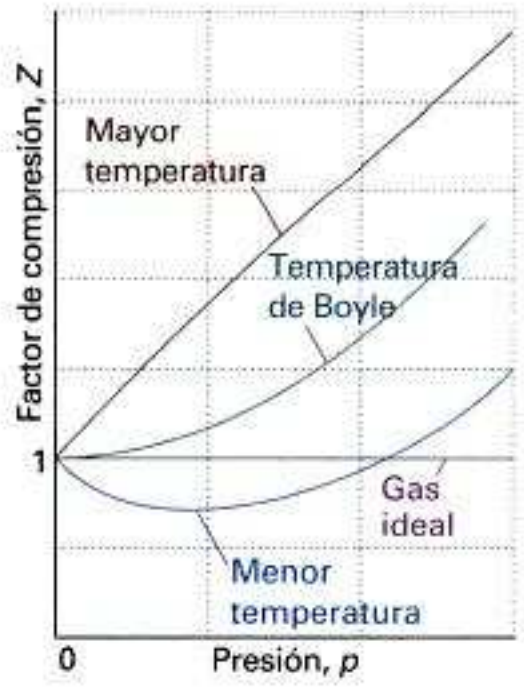


Fig. 1.16 El factor de compresión Z se aproxima a 1 a bajas presiones, pero lo hace con diferentes pendientes. Para un gas ideal la pendiente es cero, pero en los gases reales puede haber pendientes positivas o negativas, y la pendiente puede variar con la temperatura. A la temperatura de Boyle la pendiente es cero y el gas se comporta como ideal en un rango más amplio de condiciones que a otras temperaturas.

$pV = nRT$) es considerada como el primer término en una serie de potencias de una variable (en este caso p). Una expansión más conveniente para muchas aplicaciones es

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\right) \tag{1.19}$$

Estas dos expresiones son dos versiones de la **ecuación de estado del virial**[4]. Comparando la expresión con la ec. 1.17 vemos que el término entre paréntesis puede ser identificado con el factor de compresión Z.

Los coeficientes B, C, . . . , los cuales dependen de la temperatura, son el segundo, el tercero, . . . **coeficientes del virial** (cuadro 1.4); el primer coeficiente del virial es 1. El tercer coeficiente del virial, C, es generalmente menos importante que el segundo coeficiente, B, debido a que a los típicos volúmenes molares $C/V_m^2 \ll B/V_m$.

Podemos usar la ecuación del virial para demostrar el importante hecho de que, a pesar de que la ecuación de estado de un gas real puede coincidir con la ley de un gas ideal cuando $p \to 0$, no todas sus propiedades necesariamente coinciden con las de un gas ideal en aquel límite. Considere, por ejemplo, el valor de dZ/dp, la pendiente del gráfico del factor de compresión en función de la presión. Para un gas ideal, $dZ/dp = 0$ (porque $Z = 1$ para todas las presiones); pero para un gas real, de la ec. 1.18 obtenemos

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \cdots \to B' \qquad \text{cuando} \qquad p \to 0 \tag{1.20a}$$

Sin embargo, B' no es necesariamente cero, así la pendiente de Z con respecto a p no necesariamente llega a cero (el valor del gas ideal), como se puede ver en la figura 1.14. Como varias propiedades físicas de los gases dependen de derivadas, las propiedades de los gases reales no siempre coinciden con los valores de los gases ideales a bajas presiones. Por un argumento similar,

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \to B \text{ cuando } V_m \to \infty, \quad \text{que corresponde a} \quad p \to 0 \tag{1.20b}$$

Debido a que los coeficientes del virial dependen de la temperatura, puede existir una temperatura a la cual $Z \to 1$ con pendiente cero a bajas presiones o altos volúmenes molares (Fig. 1.16). A esta temperatura, que es llamada **temperatura de Boyle**, T_B, las propiedades del gas real coinciden con las de un gas ideal cuando $p \to 0$. De acuerdo a la ec. 1.20b, Z tiene pendiente cero cuando $p \to 0$ si $B = 0$, por lo tanto, podemos concluir que $B = 0$ a la temperatura de Boyle. Como consecuencia de la ec. 1.19, se concluye que $pV_m \approx RT_B$ sobre un intervalo más amplio de presiones que a otras temperaturas porque el primer término luego del 1 (esto es, B/V_m) en la ecuación del virial es cero y C/V_m^2 y los términos más altos son tan pequeños que resultan despreciables. Para el helio, $T_B = 22{,}64$ K; para el aire, $T_B = 346{,}8$ K; otros valores se informan en el cuadro sinóptico 1.5.

Cuadro sinóptico 1.5* Constantes críticas de los gases

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
CO_2	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,64
O_2	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

* Más valores se dan en la *Sección de datos*.

[4] El nombre proviene de la palabra fuerza en latín. Los coeficientes son nombrados algunas veces B_2, B_3, ...

Copyrighted material

(c) Condensación

Ahora consideremos qué sucede cuando comprimimos una muestra de gas inicialmente en el estado A marcado en la figura 1.15 a temperatura constante (empujando un pistón). Cerca de A, la presión del gas se eleva de acuerdo con la ley de Boyle. Las importantes desviaciones de la ley comienzan a aparecer cuando el volumen ha sido reducido hasta B.

En C (que corresponde a aproximadamente 60 atm para dióxido de carbono), se han perdido todas las semejanzas con el comportamiento ideal, porque en forma repentina el pistón se desliza sin ninguna elevación adicional en la presión: esta etapa está representada por la línea horizontal CDE. El examen del contenido del tanque muestra que a la izquierda de C aparece un líquido, y hay dos fases separadas por una superficie claramente definida. Como el volumen decrece desde C hasta D y E, la cantidad de líquido aumenta. No existe resistencia adicional al pistón porque el gas puede responder por condensación. La presión correspondiente a la línea CDE, cuando líquido y vapor están presentes en equilibrio, es llamada la **presión de vapor** del líquido a la temperatura del experimento.

En E, la muestra se ha vuelto completamente líquida y el pistón descansa sobre su superficie. Cualquier reducción adicional de volumen requiere ejercer una presión considerable, como se halla indicado por la aguda pendiente de la línea que se eleva a la izquierda de E. La pequeña reducción de volumen desde E hasta F requiere gran incremento en la presión.

(d) Constantes críticas

La isoterma a la temperatura T_c (304,19 K o 31,04°C para el CO_2) juega un rol especial en la teoría de los estados de la materia. Una isoterma ligeramente por debajo de T_c se comporta como ha sido descrito: a cierta presión, un líquido se condensa del gas y es distinguible de éste por la presencia de una superficie visible. Pero si la compresión tiene lugar a T_c, la superficie que separa las dos fases desaparece y los volúmenes que corresponderían a los extremos de la parte horizontal de la isoterma se juntan transformándose en un solo punto, el **punto crítico** del gas. La temperatura, presión y volumen molar en el punto crítico se denominan **temperatura crítica**, T_c, **presión crítica**, p_c, y **volumen molar crítico**, V_c, de la sustancia. En forma colectiva, p_c, V_c y T_c son las **constantes críticas** de una sustancia (cuadro 1.5).

A T_c y por encima de ella, la muestra tiene una fase simple que ocupa el volumen total del recipiente. Esta fase es, por definición, un gas. En consecuencia, la fase líquida de una sustancia no se obtiene por encima de la temperatura crítica. La temperatura crítica del oxígeno es 155 K; significa que es imposible producir oxígeno líquido sólo por compresión si su temperatura es mayor que 155 K: para licuar oxígeno –para obtener una fase fluida que no ocupe el volumen total–, primero se debe llevar la temperatura por debajo de 155 K, y luego comprimir el gas isotérmicamente. La fase simple que llena el volumen total cuando $T > T_c$ puede ser mucho más densa que lo que normalmente consideramos típico de los gases, y el nombre más adecuado en ese caso es **fluido supercrítico**.

1.4 La ecuación de van der Waals

Para sacar conclusiones de las ecuaciones de estado del virial es suficiente con especificar los coeficientes. Pero a menudo resulta útil tener una visión más amplia, aunque menos precisa, de todos los gases, de modo que introducimos la ecuación de estado aproximada sugerida por J. D. van der Waals en 1873. Esta ecuación es un excelente ejemplo de una expresión que puede obtenerse razonando científicamente sobre un problema simple desde el punto de vista físico, pero matemáticamente complicado; es decir, constituye un buen ejemplo de "construcción del modelo".

La **ecuación de van der Waals** es

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad (1.21a)$$

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 1.6* Coeficientes de van der Waals

	$a/(\text{atm dm}^6\text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1})$
Ar	1,337	3,20
CO_2	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

* Más valores se dan en la *Sección de datos*.

y una derivación se da en *Justificación 1.1*. La ecuación es a menudo escrita en términos del volumen molar $V_m = V/n$ como

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \tag{1.21b}$$

Las constantes a y b son llamadas los **coeficientes de van der Waals**. Éstos son característicos de cada gas, pero dependientes de la temperatura (cuadro 1.6).

Justificación 1.1 *La ecuación de estado de van der Waals*

Las interacciones repulsivas entre moléculas se toman en cuenta suponiendo que hacen que las moléculas se comporten como pequeñas pero impenetrables esferas. El que las moléculas posean un volumen distinto de cero implica que en vez de moverse en un volumen V se hallan restringidas a un volumen menor $V - nb$, donde nb es aproximadamente el volumen total **ocupado** por las moléculas mismas. Este argumento sugiere que la ley del gas ideal $p = nRT/V$ debería ser reemplazada por

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

cuando las repulsiones son significativas. La menor distancia entre dos esferas macizas de radio r y volumen $V_{molecular} = \frac{4}{3}\pi r^3$, es $2r$, entonces el volumen excluido es $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$, u $8V_{molecular}$. El volumen excluido por molécula es la mitad de este volumen, o $4V_{molecular}$; entonces, $b \approx 4V_{molecular}N_A$.

La presión del gas está determinada por la frecuencia y la fuerza de las colisiones contra las paredes. La frecuencia y la fuerza de las colisiones están disminuidas por las fuerzas atractivas, cuya intensidad es proporcional a la concentración molar, n/V, de moléculas en la muestra. En consecuencia, dado que tanto la frecuencia como la fuerza de las colisiones resultan disminuidas por las fuerzas atractivas, la presión sufre una reducción proporcional al cuadrado de su concentración. Si la reducción de la presión se escribe como $-a(n/V)^2$, donde a es una constante positiva característica de cada gas, el efecto combinado de las fuerzas repulsivas y atractivas es la ecuación de van der Waals de estado, expresada en las ecs. 1.21.

En esta *Justificación* hemos construido la ecuación de van der Waals mediante argumentos vagos sobre los volúmenes moleculares y los efectos de las fuerzas. La ecuación puede ser derivada de otras formas, pero el presente método tiene la ventaja de que muestra cómo derivar una ecuación a partir de ideas generales. También tiene la ventaja de mantener imprecisa la importancia de los coeficientes a y b: es mucho mejor considerarlos parámetros empíricos que propiedades moleculares precisamente definidas.

Ejemplo desarrollado 1.4 *Uso de la ecuación de van der Waals para estimar el volumen molar*

Estime el volumen molar del CO_2 a 500 K y 100 atm considerándolo un gas de van der Waals.

Método Para expresar la ec. 1.21b como una ecuación para el volumen molar, se multiplican ambos miembros por $(V_m - b)V_m^2$, y se obtiene

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

Luego se divide por p y se ordena en potencias decrecientes de V_m, para obtener

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Copyrighted material

Aunque se pueden dar expresiones exactas de raíces de una ecuación cúbica, éstas son muy complicadas. A menos que las soluciones analíticas sean esenciales, es generalmente más expeditivo resolver tales ecuaciones con un software comercial.

Respuesta De acuerdo con el cuadro 1.6, $a = 3{,}592\ \text{dm}^6\ \text{atm}\ \text{mol}^{-2}$ y $b = 4{,}267 \times 10^{-2}\text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$. Bajo las condiciones establecidas, $RT/p = 0{,}410\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$. Los coeficientes en la ecuación para V_m son por lo tanto

$$b + RT/p = 0{,}453\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$$
$$a/p = 3{,}61 \times 10^{-2}\ (\text{dm}^3\ \text{mol}^{-1})^2$$
$$ab/p = 1{,}55 \times 10^{-3}\ (\text{dm}^3\ \text{mol}^{-1})^3$$

y haciendo $x = V_m/(\text{dm}^3\ \text{mol}^{-1})$, la ecuación a resolver es

$$x^3 - 0{,}453x^2 + (3{,}61 \times 10^{-2})x - (1{,}55 \times 10^{-3}) = 0$$

La raíz aceptable es $x = 0{,}366$, es decir $V_m = 0{,}366\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$. Para un gas ideal bajo estas condiciones, el volumen molar es $0{,}410\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$.

Autoevaluación 1.5 Calcule el volumen molar del argón a 100°C y 100 atm suponiendo que es un gas de van der Waals. [$0{,}298\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$]

(a) La confiabilidad de la ecuación

Ahora se examinará hasta qué punto la ecuación de van der Waals predice el comportamiento de los gases reales. Es demasiado optimismo esperar que una sola y simple expresión sea la verdadera ecuación de estado de todas las sustancias; los trabajos más precisos sobre gases recurren a la ecuación del virial, emplean valores tabulados de los coeficientes a diferentes temperaturas y analizan los sistemas numéricamente. La ventaja de la ecuación de van der Waals, sin embargo, es que ésta es analítica (tiene expresión simbólica) y permite delinear algunas conclusiones generales sobre gases reales. Cuando la ecuación falla, debemos usar alguna de las otras ecuaciones de estado que han sido propuestas (algunas se hallan enumeradas en el cuadro 1.7), inventar una nueva o volver a la ecuación del virial.

Habiendo dicho esto, podemos comenzar a juzgar la confiabilidad de la ecuación comparando las isotermas que ésta predice con las isotermas experimentales en la figura 1.15.

Cuadro 1.7 Ecuaciones de estado seleccionadas

	Ecuación	Forma reducida*	Constantes críticas		
			p_c	V_c	T_c
Gas ideal	$p = \dfrac{RT}{V_m}$				
Van der Waals	$p = \dfrac{RT}{V_m - b} - \dfrac{a}{V_m^2}$	$p = \dfrac{8T_r}{3V_r - 1} - \dfrac{3}{V_r^2}$	$\dfrac{a}{27b^2}$	$3b$	$\dfrac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \dfrac{RT}{V_m - b} - \dfrac{a}{TV_m^2}$	$p = \dfrac{8T_r}{3V_r - 1} - \dfrac{3}{T_c V_r^2}$	$\dfrac{1}{12}\left(\dfrac{2aR}{3b^3}\right)^{1/2}$	$3b$	$\dfrac{2}{3}\left(\dfrac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \dfrac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p = \dfrac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\dfrac{a}{4e^2b^2}$	$2b$	$\dfrac{a}{4bR}$
Virial	$p = \dfrac{RT}{V_m}\left\{1 + \dfrac{B(T)}{V_m} + \dfrac{C(T)}{V_m^2} + \cdots\right\}$				

* Las variables reducidas se definen en la Sección 1.5.

Copyrighted material

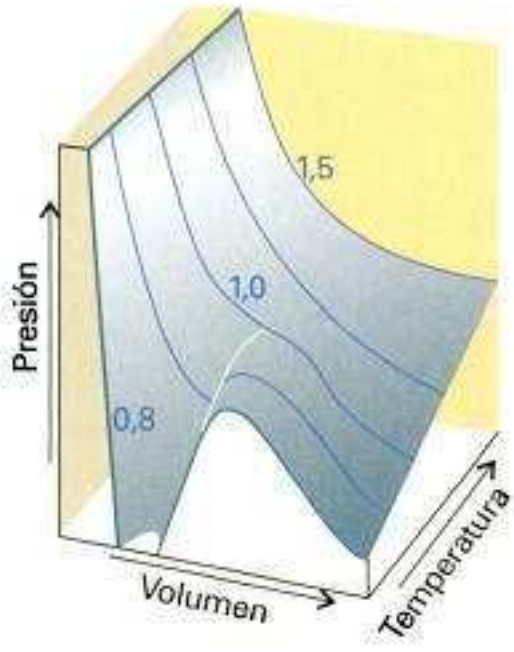


Fig. 1.17 Superficie de posibles estados permitidos por la ecuación de van der Waals. Compárese esta superficie con la indicada en la figura 1.8.

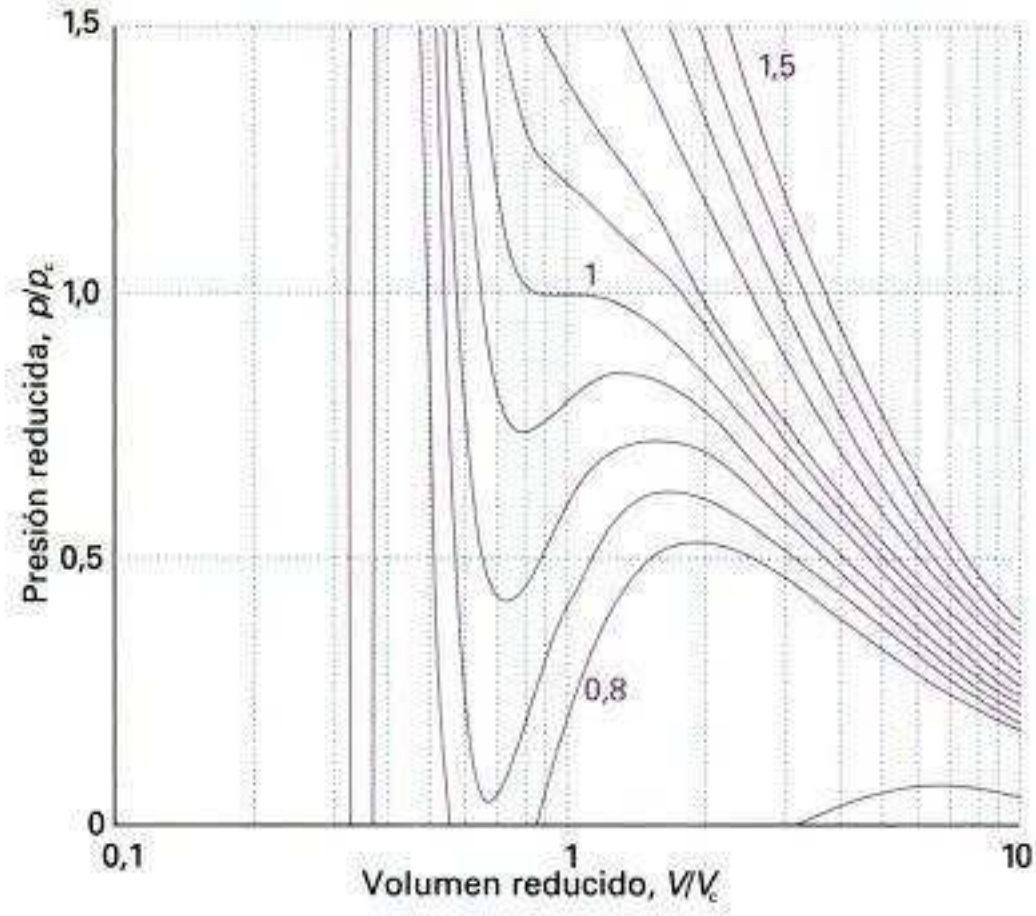
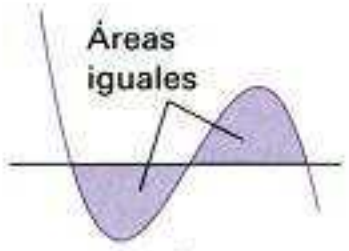


Fig. 1.18 Isotermas de van der Waals a diferentes valores de T/T_c. Compárese estas curvas con las de la figura 1.15. Las curvas de van der Waals son normalmente reemplazados por líneas rectas horizontales. La isoterma crítica es la isoterma para $T/T_c = 1$.

Exploración Calcule el volumen molar del cloro gaseoso con la ecuación de estado de van der Waals para 250 K y 150 kPa, y calcule qué diferencia en porcentaje tiene con el valor predicho por la ecuación de gas ideal.



3

Algunas isotermas calculadas se pueden observar en las figuras 1.17 y 1.18. Aparte de las oscilaciones debajo de la temperatura crítica, ellas se asemejan realmente bien a las isotermas experimentales. Las oscilaciones, las **curvas de van der Waals**, no son realistas porque sugieren que bajo algunas condiciones un incremento en la presión provoca un incremento del volumen. Por ende, son reemplazados por líneas horizontales trazadas para que las curvas definan áreas iguales por encima y debajo de las líneas: este procedimiento es llamado la **construcción de Maxwell** (3). Los coeficientes de van der Waals, tales como los del cuadro 1.7, se hallan ajustando las curvas calculadas a las experimentales.

(b) Las características de la ecuación

Las principales características de la ecuación de van der Waals pueden resumirse como siguen:

(1) Se obtienen isotermas de gas ideal a altas temperaturas y elevados volúmenes molares.

Cuando la temperatura es alta, RT puede ser tan alto que el primer término de la ec. 1.21b excede largamente al segundo. Además, si el volumen molar es elevado, en el sentido $V_m \gg b$, el denominador $V_m - b \approx V_m$. Bajo estas condiciones, la ecuación se reduce a $p = RT/V_m$, la ecuación del gas ideal.

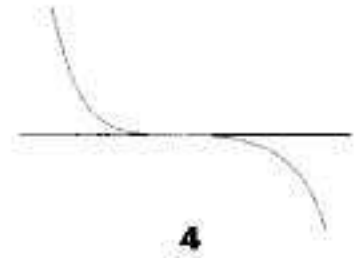
(2) Los líquidos y los gases coexisten cuando las fuerzas cohesivas y los efectos repulsivos se hallan equilibrados.

Los lazos de van der Waals ocurren cuando ambos términos en la ec. 1.21b tienen magnitudes similares. El primer término surge de la energía cinética de las moléculas y sus interacciones repulsivas; el segundo representa el efecto de las interacciones atractivas.

(3) Las constantes críticas se hallan relacionadas con los coeficientes de van der Waals.

Copyrighted material

Para $T < T_c$, las isotermas calculadas oscilan, y cada una pasa por un mínimo seguido por un máximo. Estos extremos convergen cuando $T \to T_c$ y coinciden a $T = T_c$; en el punto crítico, la curva tiene una inflexión horizontal (4). A partir de las propiedades de las curvas, sabemos que una inflexión de este tipo ocurre cuando las derivadas primera y segunda son nulas. Por lo tanto, podemos hallar las constantes críticas calculando estas derivadas e igualándolas a cero:



4

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

en el punto crítico. Las soluciones de esas dos ecuaciones (y usando la ec. 1.21b para calcular p_c de V_c y T_c) son

$$V_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{1.22}$$

Estas relaciones proveen una ruta alternativa para la determinación de a y b a partir de los valores de las constantes críticas. Los valores se pueden verificar teniendo en cuenta que el **factor de compresión crítico**, Z_c, se predice igual a

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \tag{1.23}$$

para todos los gases. Vemos en el cuadro 1.5 que, aunque $Z_c < \frac{3}{8} = 0{,}375$, es aproximadamente constante (0,3) y la discrepancia es razonablemente pequeña.

1.5 Principio de estados correspondientes

Una importante técnica general en ciencia para comparar las propiedades de los objetos es elegir una propiedad fundamental relacionada de la misma clase y establecer con ella una escala relativa. Hemos visto que las constantes críticas son propiedades características de los gases, de modo que se puede establecer una escala utilizándolas como patrón de medida. Así, se introducen las **variables reducidas** adimensionales de un gas dividiendo la variable real por la correspondiente constante crítica:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \qquad V_r = \frac{V_m}{V_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} \tag{1.24}$$

Si se da la presión reducida de un gas, podemos fácilmente calcular su presión real usando $p = p_r p_c$, e igualmente para el volumen y la temperatura. Van der Waals, quien fue el primero en utilizar este procedimiento, esperaba que los gases confinados al mismo volumen reducido, V_r, y a la misma temperatura reducida, T_r, ejercieran la misma presión reducida, p_r. La expectativa se cumplió ampliamente (Fig. 1.19). La ilustración muestra la dependencia del factor de compresión respecto de la presión reducida para una variedad de gases a varias temperaturas reducidas. El éxito del procedimiento es evidente: compárese este gráfico con la figura 1.14, donde se grafican datos similares sin usar variables reducidas. La observación de que gases reales al mismo volumen reducido y temperatura reducida ejercen la misma presión reducida es llamado el **principio de los estados correspondientes**. El principio es sólo una aproximación, que funciona mejor para gases compuestos por moléculas esféricas; y falla, algunas veces bastante, cuando las moléculas no son esféricas o polares.

La ecuación de van der Waals proporciona algo de luz sobre el principio. Primero, expresamos la ec. 1.21b en términos de las variables reducidas, lo cual da

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

Copyrighted material

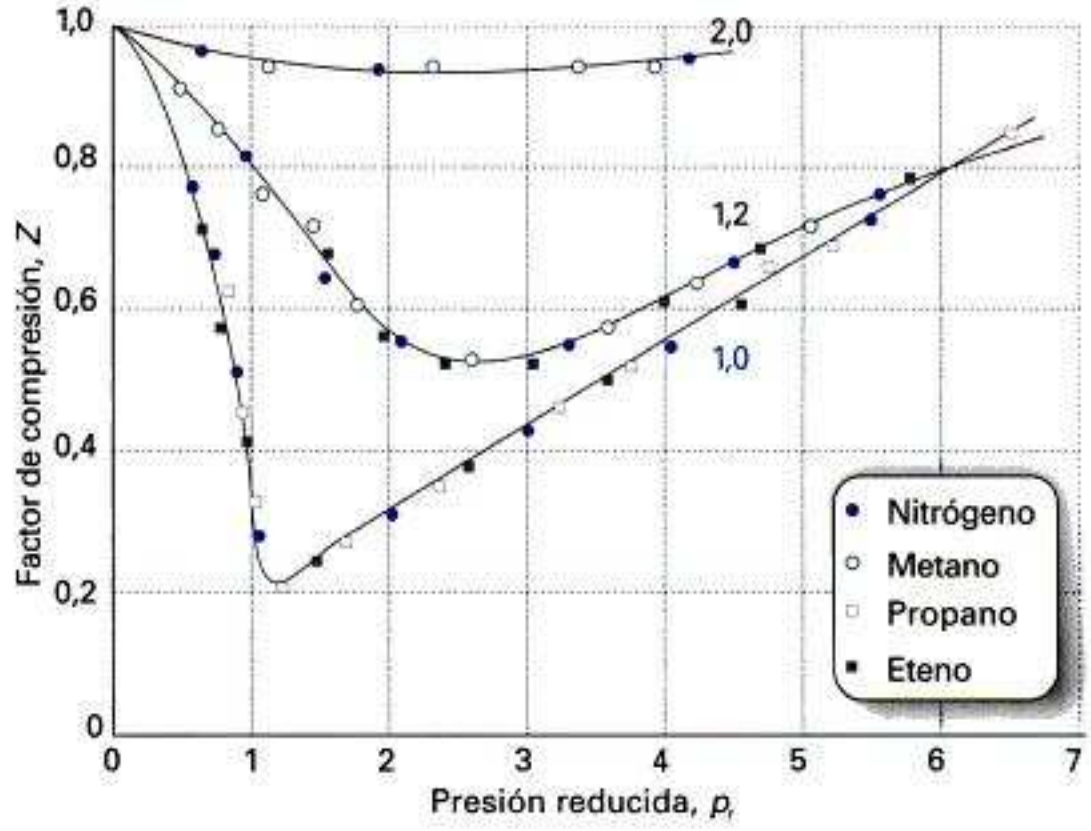


Fig. 1.19 Factor de compresión para cuatro de los gases mostrados en la figura 1.14, trazado usando variables reducidas. Las curvas están marcadas con la temperatura reducida $T_r = T/T_c$. El uso de variables reducidas organiza los datos en curvas simples.

Exploración ¿Existe una serie de condiciones para las cuales el factor de compresión de un gas de van der Waals pasa a través de un mínimo? De ser así, ¿cómo la localización y el valor mínimo de Z dependen de los coeficientes a y b?

Luego expresamos las constantes críticas en términos de a y b usando la ec. 1.22:

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2}$$

la cual puede reorganizarse, dando

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \tag{1.25}$$

Esta ecuación tiene la misma forma de la original, pero los coeficientes a y b, que difieren de gas a gas, han desaparecido. Por lo tanto, si las isotermas son graficadas en términos de variables reducidas (como hicimos en la figura 1.18 sin prestarle mayor atención al hecho), se obtienen las mismas curvas para cualquier gas. Éste es precisamente el contenido del principio de los estados correspondientes, y la ecuación de van der Waals es compatible con él.

Si bien esta ecuación posee significado, otras ecuaciones de estado también pueden adaptarse al principio (cuadro 1.7). De hecho, todo lo que se necesita son dos parámetros que jueguen los roles de a y b, para luego poder manipular la ecuación y llevarla a la forma reducida. La observación de que los gases reales obedecen el principio aproximadamente, significa decir que los efectos de las interacciones atractivas y repulsivas pueden ser aproximadas cada una en términos de un solo parámetro. La importancia del principio no es tanto su interpretación teórica como la forma en que permite graficar las propiedades de una variedad de gases en un solo diagrama (por ejemplo, la Fig. 1.19 en vez de la Fig. 1.14).

Copyrighted material

Listado de conceptos clave

- ☐ 1. Un gas es un estado de la materia que llena cualquier recipiente que ocupa.
- ☐ 2. La ecuación de estado interrelaciona presión, volumen, temperatura y cantidad de sustancia: $p = f(T, V, n)$.
- ☐ 3. La presión es la fuerza dividida por el área sobre el cual la fuerza es aplicada. La presión estándar es $p^\circ = 1$ bar (10^5 Pa).
- ☐ 4. El equilibrio mecánico es la condición de igualdad de presión a cada lado de una pared móvil.
- ☐ 5. La temperatura es la propiedad que indica la dirección del flujo de energía a través de una pared rígida, termicamente conductora.
- ☐ 6. Un límite diatérmico es un límite que permite el pasaje de energía como calor. Un límite adiabático es un límite que evita el pasaje de energía como calor.
- ☐ 7. El equilibrio térmico es una condición en la cual no ocurre cambio de estado alguno cuando dos objetos A y B se hallan en contacto a través de límites diatérmicos.
- ☐ 8. La ley cero de la termodinámica establece que si A se halla en equilibrio térmico con B, y B en equilibrio térmico con C, luego C se halla también en equilibrio térmico con A.
- ☐ 9. Las escalas Celsius y de temperatura termodinámica se hallan relacionadas por $T/\mathrm{K} = \theta/^\circ\mathrm{C} + 273{,}15$.
- ☐ 10. Los gases ideales obedecen la ecuación del gas ideal, $pV = nRT$ exactamente en todas las condiciones.
- ☐ 11. La ley de Dalton establece que la presión ejercida por una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de los gases.
- ☐ 12. La presión parcial de cualquier gas se define como $p_J = x_J p$, donde $x_J = n_J/n$ es su fracción molar en una mezcla y p es la presión total.
- ☐ 13. En gases reales, las interacciones moleculares afectan la ecuación de estado; la verdadera ecuación de estado se expresa en términos de los coeficientes del virial $B, C, \ldots$: $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \cdots)$.
- ☐ 14. La presión de vapor es la presión de un vapor en equilibrio con su fase condensada.
- ☐ 15. El punto crítico es el punto en el cual los volúmenes, en los extremos de la zona horizontal de la isoterma, confluyen en un solo punto. Las constantes críticas p_c, V_c, y T_c son la presión, volumen molar y temperatura, respectivamente, en el punto crítico.
- ☐ 16. Un fluido supercrítico es una fase constituida por fluido denso por encima de su temperatura y presión crítica.
- ☐ 17. La ecuación de estado de van der Waals es una aproximación a la ecuación de estado verdadera; en ella las atracciones están representadas por el parámetro a y las repulsiones están representadas por el parámetro b: $p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$.
- ☐ 18. Una variable reducida es la variable real dividida por la correspondiente constante crítica.
- ☐ 19. De acuerdo con el principio de estados correspondientes, los gases reales con los mismos volúmenes y temperaturas reducidos ejercen la misma presión reducida.

Lecturas recomendadas

Artículos y textos

J.L. Pauley and E.H. Davis, *P-V-T* isotherms of real gases: Experimental versus calculated values. *J. Chem. Educ.* **63**, 466 (1986).

M. Ross, Equations of state. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **6**, 291. VCH, New York (1993).

A.J. Walton, *Three phases of matter*. Oxford University Press (1983).

R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres, an introduction to the chemistry of atmospheres of earth, the planets, and their satellites*. Oxford University Press (2000).

Fuentes de datos e información

J.H. Dymond and E.B. Smith, *The virial coefficients of pure gases and mixtures*. Oxford University Press (1980).

A.D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*. Blackwell Scientific, Oxford (1997).

Preguntas para el análisis

1.1 Explique cómo la ecuación de estado del gas ideal se obtiene por combinación de la ley de Boyle, la ley de Charles y el principio de Avogadro.

1.2 Explique el término "presión parcial" y por qué la ley de Dalton es una ley límite.

1.3 Explique cómo el factor de compresión varía con la presión y la temperatura, y describa cómo revela información acerca de las interacciones moleculares en los gases reales.

1.4 ¿Cuál es el significado de las constantes críticas?

1.5 Describa la formulación de la ecuación de van der Waals y sugiera un razonamiento para alguna otra ecuación de estado del cuadro 1.7.

1.6 Explique cómo la ecuación de van der Waals justifica el comportamiento crítico.

Copyrighted material

Ejercicios

1.1(a) (a) ¿Podrían 131 g de gas xenón en un tanque de 1,0 dm^3 de volumen ejercer una presión de 20 atm a 25°C si se comportara como un gas ideal? Si no, ¿qué presión ejercería? (b) ¿Qué presión ejercería si se comportara como un gas de van der Waals?

1.1(b) (a) ¿Podrían 25 g de gas argón en un tanque de 1,5 dm^3 de volumen ejercer una presión de 2,0 bar a 30°C si se comportara como un gas ideal? Si no, ¿qué presión ejercería? (b) ¿Qué presión ejercería si se comportara como un gas de van der Waals?

1.2(a) Un gas ideal sufre compresión isotérmica que reduce su volumen en 2,2 dm^3. La presión y el volumen finales del gas son 5,04 bar y 4,65 dm^3, respectivamente. Calcule la presión original del gas en (a) bar, (b) atm.

1.2(b) Un gas ideal sufre compresión isotérmica, que reduce su volumen en 1,80 dm^3. La presión y el volumen finales del gas son 1,97 bar y 2,14 dm^3, respectivamente. Calcule la presión original del gas en (a) bar, (b) Torr.

1.3(a) Un neumático de automóvil fue inflado a una presión de 24 lb $pulg^{-2}$ (1,00 atm = 14,7 lb $pulg^{-2}$) en un día de invierno cuando la temperatura era de –5°C. ¿Qué presión tendrá, asumiendo que no hay pérdidas y que el volumen es constante, en un posterior día de verano cuando la temperatura es de 35°C? ¿Qué complicaciones habría que tener en cuenta en la práctica?

1.3(b) Una muestra de gas hidrógeno se hallaba a una presión de 125 kPa cuando la temperatura era de 23°C. ¿Qué presión esperaríamos obtener cuando la temperatura es de 11°C?

1.4(a) Una muestra de 255 mg de neón ocupa 3,00 dm^3 a 122 K. Use la ley del gas ideal para calcular la presión del gas.

1.4(b) Un propietario utiliza $4{,}00 \times 10^3$ m^3 de gas natural en un año para calentar su casa. Asuma que el gas natural es todo metano, CH_4, y que el metano es un gas ideal para las condiciones de este problema, las cuales son 1,00 atm y 20°C. ¿Cuál es la masa de gas usado?

1.5(a) Una campana de buceo tiene una capacidad de 3,0 m^3 cuando se halla en la cubierta de un barco. ¿Cuál es el volumen de aire cuando la campana ha sido bajada hasta una profundidad de 50 m? Considere que la densidad media del agua de mar es de 1,025 g cm^{-3} y asuma que la temperatura es la misma que en la superficie.

1.5(b) ¿Qué diferencia de presión debe generarse a lo largo de una pajita vertical de 15 cm para beber un líquido semejante al agua con densidad 1,0 g cm^{-3}?

1.6(a) El manómetro consiste en un tubo con forma de U que contiene un líquido. Un extremo se halla conectado al aparato y el otro se halla abierto a la atmósfera. La presión dentro del aparato es determinada por la diferencia entre las alturas del líquido. Si se asume que el líquido es agua, la presión externa es 770 Torr y el lado abierto se halla 10,0 cm más abajo que el lado conectado al aparato, ¿cuál es la presión del aparato? (La densidad del agua a 25°C es 0,997 07 g cm^{-3}.)

1.6(b) Un manómetro como el descrito en el ejercicio 1.6a contiene mercurio en lugar de agua. Suponiendo una presión externa de 760 Torr, y que el lado abierto se halla 10,0 cm más alto que el lado conectado al aparato. ¿Cuál es la presión en el aparato? (La densidad del mercurio a 25°C es 13,55 g cm^{-3}.)

1.7(a) En un intento por determinar un valor adecuado para la constante de los gases R, un estudiante calentó un recipiente de volumen 20 000 dm^3 lleno con 0,251 32 g de gas helio a 500°C y midió la presión como 206,402 cm de agua en un manómetro a 25°C. Calcule el valor de R a partir de estos datos. (La densidad del agua a 25°C es 0,997 07 g cm^{-3}; la construcción de un manómetro se describe en el ejercicio 1.6 (a).)

1.7(b) Los siguientes datos han sido obtenidos para el oxígeno gaseoso a 273,15 K. Calcule el mejor valor de la constante R de los gases a partir de ellos y el mejor valor para la masa molar de O_2.

p/atm	0,750000	0,500000	0,250000
V_m/(dm^3 mol^{-1})	29,9649	44,8090	89,6384
ρ/(g dm^{-3})	1,07144	0,714110	0,356975

1.8(a) A 500°C y 93,2 kPa, la densidad en masa del vapor de azufre es 3,710 kg m^{-3}. ¿Cuál es la fórmula molecular del azufre bajo estas condiciones?

1.8(b) A 100°C y 1,60 kPa, la densidad en masa del vapor de fósforo es 0,6388 kg m^{-3}. ¿Cuál es la fórmula molecular del fósforo en esas condiciones?

1.9(a) Calcule la masa de vapor de agua presente en una habitación de 400 m^3 que contiene aire a 27°C en un día en que la humedad relativa es de 60 por ciento.

1.9(b) Calcule la masa de vapor de agua presente en una habitación de 250 m^3 que contiene aire a 23°C en un día en que la humedad relativa es de 53 por ciento.

1.10(a) Dado que la densidad del aire a 0,987 bar y 27°C es 1,146 kg m^{-3}, calcule la fracción molar y la presión parcial del nitrógeno y el oxígeno asumiendo que (a) el aire consiste sólo en esos dos gases, (b) el aire también contiene 1,0 mol por ciento de Ar.

1.10(b) Una mezcla de gases consiste en 320 mg de metano, 175 mg de argón y 225 mg de neón. La presión parcial del neón a 300K es 8,87 kPa. Calcule (a) el volumen y (b) la presión total de la mezcla.

1.11(a) La densidad de un compuesto gaseoso resultó ser 1,23 kg m^{-3} a 330 K y 20 kPa. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

1.11(b) En un experimento para medir la masa molar de un gas, 250 cm^3 del gas fueron confinados en un tanque de vidrio. La presión era de 152 Torr a 298 K y, luego de corregir por efectos de flotación, la masa del gas era 33,5 mg. ¿Cuál es la masa molar del gas?

1.12(a) Las densidades del aire a –85°C, 0°C, y 100°C son 1,877 g dm^{-3}, 1,294 g dm^{-3} y 0,946 g dm^{-3}, respectivamente. De estos datos y asumiendo que el aire obedece la ley de Charles, determine un valor para el cero absoluto de temperatura en grados Celsius.

1.12(b) Una cierta muestra de un gas tiene un volumen de 20,00 dm^3 a 0°C y 1,000 atm. Graficando los datos experimentales de este volumen versus la temperatura Celsius, θ, a p constante, se obtiene una línea recta de pendiente 0,0741 dm^3 $(°C)^{-1}$. Solamente a partir de estos datos (sin hacer uso de la ley de los gases ideales), determine el cero absoluto de temperatura en grados Celsius.

1.13(a) Calcule la presión ejercida por 1,0 mol de C_2H_6, que se comporta como (a) un gas ideal y (b) un gas de van der Waals, cuando es confinado bajo las siguientes condiciones: (i) a 273,15 K en 22,414 dm^3, (ii) a 1 000 K en 100 cm^3. Utilice los datos dados del cuadro 1.6.

1.13(b) Calcule la presión ejercida por 1,0 mol de H_2S, que se comporta como (a) un gas ideal y (b) un gas de van der Waals, cuando es confinado en las siguientes condiciones: (i) a 273,15 K en 22,414 dm^3, (ii) a 500 K en 150 cm^3. Utilice los datos dados del cuadro 1.6.

1.14(a) Exprese los parámetros de van der Waals a = 0,751 atm dm^6 mol^{-2} y b = 0,0226 dm^3 mol^{-1} en unidades básicas del SI.

1.14(b) Exprese los parámetros de van der Waals a = 1,32 atm dm^6 mol^{-2} y b = 0,0436 dm^3 mol^{-1} en unidades básicas del SI.

1.15(a) Un gas a 250 K y 15 atm tiene un volumen molar 12 por ciento menor que el calculado a partir de la ley del gas ideal. Calcule (a) el factor de compresión bajo esas condiciones y (b) el volumen molar del gas. ¿Cuáles son las fuerzas dominantes en la muestra, las atractivas o las repulsivas?

Copyrighted material

1.15(b) Un gas a 350 K y 12 atm tiene un volumen molar 12 por ciento mayor que el calculado a partir de la ley del gas ideal. Calcule (a) el factor de compresión bajo estas condiciones y (b) el volumen molar del gas. ¿Cuáles son las fuerzas dominantes en la muestra, las atractivas o las repulsivas?

1.16(a) En un proceso industrial, el nitrógeno es calentado hasta 500 K a un volumen constante de 1,000 m^3. El gas entra al contenedor a 300 K y 100 atm. La masa del gas es 92,4 kg. Utilice la ecuación de van der Waals para determinar la presión aproximada del gas a su temperatura de trabajo de 500 K. Para el nitrógeno, $a = 1{,}352\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0{,}0387\ dm^3\ mol^{-1}$.

1.16(b) Los cilindros de gas comprimido se hallan llenos generalmente a una presión de 200 bar. Para el oxígeno, ¿cuál sería el volumen molar a esta presión y 25°C en base a (a) la ecuación del gas ideal, (b) la ecuación de van der Waals?. Para el oxígeno, $a = 1{,}364\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$, $b = 3{,}19 \times 10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}$.

1.17(a) Suponga que 10,0 mol de $C_2H_6(g)$ se hallan confinados en 4,860 dm^3 a 27°C. Prediga la presión ejercida por el etano a partir de (a) las ecuaciones de gas ideal y (b) la ecuación de estado de van der Waals. Calcule el factor de compresión en base a estos cálculos. Para etano, $a = 5{,}507\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$; $b = 0{,}0651\ dm^3\ mol^{-1}$.

1.17(b) A 300 K y 20 atm, el factor de compresión de un gas es 0,86. Calcule (a) el volumen ocupado por 8,2 mmol del gas bajo esas condiciones y (b) un valor aproximado del segundo coeficiente del virial B a 300 K.

1.18(a) Un tanque de 22,4 dm^3 contiene 2,0 mol H_2 y 1,0 mol N_2 a 273,15 K. Calcule (a) la fracción molar de cada componente, (b) su presión parcial y (c) su presión total.

1.18(b) Un tanque de 22,4 dm^3 contiene 1,5 mol H_2 y 2,5 mol N_2 a 273,15 K. Calcule (a) la fracción molar de cada componente, (b) su presión parcial y (c) su presión total.

1.19(a) Las constantes críticas del metano son $p_c = 45{,}6$ atm, $V_c = 98{,}7\ cm^3\ mol^{-1}$ y $T_c = 190{,}6$ K. Calcule los parámetros de van der Waals del gas y estime el radio de las moléculas.

1.19(b) Las constantes críticas del etano son $p_c = 48{,}20$ atm, $V_c = 148\ cm^3\ mol^{-1}$ y $T_c = 305{,}4$ K. Calcule los parámetros de van der Waals del gas y estime el radio de las moléculas.

1.20(a) Utilice los parámetros de van der Waals para el cloro para calcular valores aproximados de (a) la temperatura de Boyle del cloro y (b) el radio de la molécula de Cl_2 considerada como una esfera.

1.20(b) Utilice los parámetros de van der Waals para el sulfuro de hidrógeno para calcular los valores aproximados de (a) la temperatura de Boyle del gas y (b) el radio de una molécula de H_2S considerada como una esfera ($a = 4{,}484\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0{,}0434\ dm^3\ mol^{-1}$).

1.21(a) Sugiera la presión y la temperatura a la cual 1,0 mol de (a) NH_3, (b) Xe y (c) He se hallarán en un estado que corresponda a 1,0 mol H_2 a 1,0 atm y 25°C.

1.21(b) Sugiera la presión y la temperatura a la cual 1,0 mol de (a) H_2S, (b) CO_2 y (c) Ar se hallarán en un estado que corresponda a 1,0 mol de N_2 a 1,0 atm y 25°C.

1.22(a) Cierto gas obedece la ecuación de van der Waals con $a = 0{,}50\ m^6\ Pa\ mol^{-2}$. Su volumen es $5{,}00 \times 10^{-4}\ m^3\ mol^{-1}$ a 273 K y 3,0 MPa. A partir de esta información calcule la constante b de van der Waals. ¿Cuál es el factor de compresión para este gas y la presión y temperatura que prevalecen?

1.22(b) Cierto gas obedece la ecuación de van der Waals con $a = 0{,}76\ m^6\ Pa\ mol^{-2}$. Su volumen es $4{,}00 \times 10^{-4}\ m^3\ mol^{-1}$ a 288 K y 4,0 MPa. A partir de esta información calcule la constante b de van der Waals. ¿Cuál es el factor de compresión para este gas a la temperatura y presión que prevalecen?

Problemas*

Problemas numéricos

1.1 Comunicaciones recientes con los habitantes de Neptuno han revelado que poseen una escala de temperatura tipo Celsius, pero basada en el punto de fusión (0°N) y el punto de ebullición (100°N) de su sustancia más abundante, el hidrógeno. Comunicaciones posteriores revelaron que los neptunianos conocen el comportamiento del gas ideal y que han hallado que, en la zona límite de presión cero, el valor de pV es 28 dm^3 atm a 0°N y 40 dm^3 atm a 100°N. ¿Cuál es el valor del cero absoluto en su escala de temperatura?

1.2 Deduzca la relación entre la presión y la densidad de masa, ρ, de un gas ideal de masa molar M. Confirme gráficamente, usando los siguientes datos para el dimetil éter a 25°C, que el comportamiento ideal se alcanza a bajas presiones y halle la masa molar del gas.

p/kPa	12,223	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
ρ/(kg m^{-3})	0,225	0,456	0,664	1,062	1,468	1,734

1.3 La ley de Charles algunas veces se expresa en la forma $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, donde θ es la temperatura Celsius, α es una constante y V_0 es el volumen de la muestra a 0°C. Se han informado los siguientes valores de α para el nitrógeno a 0°C:

p/Torr	749,7	599,6	333,1	98,6
$10^3\alpha$/(°C)$^{-1}$	3,6717	3,6697	3,6665	3,6643

Para estos datos, calcule el mejor valor para el cero absoluto de temperatura en la escala Celsius.

1.4 En una microbalanza para gases se mide la masa molar de un producto fluorocarbonado sintetizado recientemente. Este dispositivo consiste en un bulbo de vidrio en un extremo de un eje, todo encerrado en un recipiente. Se hace pivotar el eje y el punto de equilibrio se alcanza al aumentar la presión del gas en el recipiente, lo que produce el aumento de la flotabilidad del bulbo. En un experimento, el punto de equilibrio fue alcanzado cuando la presión del gas fluorocarbonado alcanzó 327,10 Torr; para la misma posición del pivote, el equilibrio se alcanzó cuando se introdujo CHF_3 ($M = 70{,}014\ g\ mol^{-1}$) a 423,22 Torr. Una repetición del experimento con otra posición del pivote dio una presión de 293,22 Torr del gas fluorocarbonado y 427,22 Torr del CHF_3. ¿Cuál es la masa molar del gas fluorocarbonado? Sugiera una fórmula molecular.

1.5 Un termómetro de volumen constante de gas ideal indica una presión de 6,69 kPa en el punto triple de temperatura del agua (273,16 K). (a) ¿Qué cambio de presión indica un cambio de 1,00 K en esta temperatura? (b) ¿Qué presión indica una temperatura de 100,00°C? (c) ¿Qué cambio de presión indica un cambio de 1,00 K en la última temperatura?

1.6 Un tanque de 22,4 dm^3 contiene 2,0 moles de H_2 y 1,0 mol de N_2 a una temperatura inicial de 273,15 K. Todo el H_2 reaccionó con suficiente N_2 para formar NH_3. Calcule la presión parcial y la presión total de la mezcla final.

1.7 Calcule el volumen molar del cloro gaseoso a 350 K y 2,30 atm usando (a) la ley del gas ideal y (b) la ecuación de van der Waals. Use la respuesta para (a) calcular una primera aproximación al término de corrección para atracción y luego use aproximaciones sucesivas para obtener una respuesta numérica para la parte (b).

* Los problemas señalados con el símbolo ‡ fueron elaborados por Charles Trapp, Carmen Giunta y Marshall Cady.

Copyrighted material

1.8 A 273 K, las mediciones del argón dieron $B = -21{,}7\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ y $C = 1\,200\ \text{cm}^6\ \text{mol}^{-2}$, donde B y C son el segundo y tercer términos de los coeficientes del virial en la expansión de Z en potencias de $1/V_m$. Asumiendo que la ley del gas ideal proporciona buenas estimaciones del segundo y el tercer término de la expansión, calcule el factor de compresión del argón a 100 atm y 273 K. Desde su resultado, estime el volumen molar del argón bajo estas condiciones.

1.9 Calcule el volumen ocupado por 1,00 mol de N_2, usando la ecuación de van der Waals en la forma de una expansión del virial, a (a) su temperatura crítica, (b) su temperatura de Boyle y (c) su temperatura de inversión. Asuma que la presión es 10 atm en todos los casos ¿A qué temperatura es el gas más perfecto? Use los siguientes datos: $T_c = 126{,}3$ K, $a = 1{,}352\ \text{dm}^6\ \text{atm mol}^{-2}$, $b = 0{,}0387\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$.

1.10‡ El segundo coeficiente del virial del metano puede aproximarse por la ecuación empírica $B'(T) = a + be^{-c/T^2}$, donde $a = -0{,}1993\ \text{bar}^{-1}$, $b = 0{,}.2002\ \text{bar}^{-1}$, y $c = 1\,131\ \text{K}^2$ con 300 K < T < 600 K. ¿Cuál es la temperatura de Boyle del metano?

1.11 La densidad en masa del vapor de agua a 327,6 atm y 776,4 K es $133{,}2\ \text{kg m}^{-3}$. Dado que para el agua $T_c = 647{,}4$ K; $p_c = 218{,}3$ atm, $a = 5{,}464\ \text{dm}^6\ \text{atm mol}^{-2}$, $b = 0{,}03049\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$, y $M = 18{,}02\ \text{g mol}^{-1}$, calcule (a) el volumen molar. Luego calcule el factor de compresión (b) a partir de los datos y (c) a partir de la expansión de virial de la ecuación de van der Waals.

1.12 El volumen crítico y la presión crítica de un gas son $160\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ y 40 atm, respectivamente. Estime la temperatura crítica asumiendo que el gas obedece la ecuación de estado de Berthelot. Estime el radio de las moléculas del gas asumiendo que son esferas.

1.13 Estime a y b en la ecuación de estado de Dieterici a partir de las constantes críticas del xenón. Calcule la presión ejercida por 1,0 mol de Xe cuando es confinado en 1,0 dm^3 a 25°C.

Problemas teóricos

1.14 Demuestre que la ecuación de van der Waals conduce al valor de $Z < 1$ y $Z > 1$, e identifique las condiciones para las cuales se obtienen esos valores.

1.15 Exprese la ecuación de estado de van der Waals como una expansión del virial en potencias de $1/V_m$ y obtenga expresiones para B y C en términos de los parámetros a y b. El desarrollo que necesita es $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \cdots$. Las mediciones para el argón dieron $B = -21{,}7\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ y $C = 1\,200\ \text{cm}^6\ \text{mol}^{-2}$ para los coeficientes del virial a 273K. ¿Cuáles son los valores de a y b en la correspondiente ecuación de estado de van der Waals?

1.16‡ Derive la relación entre las constantes críticas y los parámetros de la ecuación de Dieterici. Demuestre que $Z_c = 2e^{-2}$ y derive la forma reducida de la ecuación de estado de Dieterici. Compare las predicciones de van der Waals y Dieterici para el factor crítico de compresión. ¿Cuál se halla más cerca de los valores experimentales habituales?

1.17 Un científico propuso la siguiente ecuación de estado:

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Demuestre que la ecuación conduce al comportamiento crítico. Halle las constantes críticas del gas en términos de B y C y una expresión para el factor crítico de compresión.

1.18 Las ecuaciones 1.18 y 1.19 son expansiones en p y $1/V_m$, respectivamente. Halle la relación entre B, C y B', C'.

1.19 El segundo coeficiente del virial B' puede obtenerse por mediciones de la densidad ρ de un gas a una serie de presiones. Demuestre que el gráfico p/ρ versus p debería ser una línea recta con una pendiente proporcional a B'. Utilice los datos del dimetil éter del Problema 1.2 para hallar los valores de B' y B a 25°C.

1.20 La ecuación de estado de un gas está dada por $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, donde a y b son constantes. Halle $(\partial V/\partial T)_p$.

1.21 Las siguientes ecuaciones de estado son ocasionalmente utilizadas para aproximar el cálculo en los gases: (gas A) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$, (gas B) $p(V_m - b) = RT$. Asumiendo que hay gases que realmente obedecen a estas ecuaciones de estado, ¿sería posible licuar el gas A o B? ¿Tendrían una temperatura crítica? Explique su respuesta.

1.22 Derive una expresión para el factor de compresión de un gas que obedece la ecuación de estado $p(V - nb) = nRT$, donde b y R son constantes. Si la presión y la temperatura son tales que $V_m = 10b$, ¿cuál es el valor numérico del factor de compresión?

1.23‡ El descubrimiento del elemento Ar por Lord Rayleigh y Sir William Ramsay tuvo su origen en las mediciones de Rayleigh de la densidad del nitrógeno cuando intentaba la determinación adecuada de su masa molar. Rayleigh preparó algunas muestras de nitrógeno por reacción química de compuestos que contenían nitrógeno; bajo sus condiciones estándar, un globo de vidrio lleno con este "nitrógeno químico" tenía una masa de 2,2990 g. Él preparó otras muestras extrayendo el oxígeno, dióxido de carbono, y vapor de agua del aire atmosférico; bajo las mismas condiciones, este "nitrógeno atmosférico" tenía una masa de 2,3102 g (Lord Rayleigh, *Royal Institution Proceedings* 14, 524 (1895)). Con el conocimiento preciso de los valores de las masas molares de nitrógeno y argón, calcule la fracción molar del argón en la última muestra asumiendo que la primitiva era nitrógeno puro y la última una mezcla de nitrógeno y argón.

1.24‡ Una sustancia tan elemental y bien conocida como el argón aún recibe atención de investigadores. Stewart y Jacobsen han publicado una revisión de las propiedades termodinámicas del argón (R.B. Stewart y R.T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 639 (1989)) que incluía la siguiente isoterma de 300 K.

p/MPa	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,000
V_m/(dm³ mol⁻¹)	6,2208	4,9736	4,1423	3,1031	2,4795
p/MPa	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
V_m/(dm³ mol⁻¹)	1,6483	1,2328	0,98357	0,81746	0,60998

(a) Calcule el segundo coeficiente del virial, B, a esta temperatura. (b) Use software de ajuste de curvas no lineales para calcular el tercer coeficiente de virial, C, a esta temperatura.

Aplicaciones en ciencias medioambientales

1.25 La polución atmosférica es un problema que ha recibido mucha atención. Sin embargo, no toda la polución tiene su origen en fuentes industriales. Las erupciones volcánicas pueden ser una fuente significativa de polución aérea. El volcán Kilauea en Hawaii emite 200-300 t de SO_2 por día. Si este gas es emitido a 800°C y 1,0 atm, ¿qué volumen de gas es emitido?

1.26 El ozono es un gas atmosférico que, en trazas, juega un rol importante en proteger la Tierra de las peligrosas radiaciones ultravioleta, y la abundancia del ozono es comúnmente informada en *unidades Dobson*. Una unidad Dobson es el espesor, en milésimos de centímetro, de una columna de gas si éste fuera recolectado como un gas puro a 1,00 atm y 0°C. ¿Qué cantidad de O_3 (en moles) se halla en una columna de atmósfera con un área transversal de 1,00 dm^2 si la abundancia es 250 unidades Dobson (un valor típico de latitud media)? En el agujero antártico estacional de ozono, la abundancia en la columna cae debajo de 100 unidades Dobson; ¿Cuántos moles de ozono se hallan en tal columna de aire por encima de un área de 1,00 dm^2? La mayor parte del ozono atmosférico se halla entre 10 y 50 km por encima de la superficie de la tierra. Si ese ozono se distribuye uniformemente a través de esta porción de la atmósfera, ¿Cuál es la concentración molar media correspondiente a (a) 250 unidades Dobson, (b) 100 unidades Dobson?

1.27 La presión barométrica relaciona la presión de un gas de masa molar M a una altitud h con su presión p_0 a nivel del mar. Derive esta relación

Copyrighted material

demostrando que el cambio en la presión dp para un cambio infinitesimal en altitud dh, donde la densidad es ρ, es $dp = -\rho g dh$. Recuerde que ρ depende de la presión. Evalúe la diferencia de presión entre (a) el fondo y la superficie de un tanque de laboratorio de 15 cm de altura, y (b) la presión atmosférica externa a una altitud típica de vuelo de un avión (11 km) la presión a nivel del suelo que es 1,0 atm.

1.28 Los globos aerostáticos aún se utilizan para desplegar los sensores que registran los fenómenos meteorológicos y la química de la atmósfera. Es posible investigar algunos de los tecnicismos de la aeronavegación en globo aerostático con la ley de gas ideal. Suponga que nuestro globo tiene un radio de 3,0 m y es esférico. (a) ¿Qué cantidad de H_2 (en moles) es necesario para inflarlo hasta 1,0 atm a una temperatura ambiental de 25°C al nivel del mar? (b) ¿Qué masa puede levantar el globo al nivel del mar, donde la densidad del aire es 1,22 kg m^{-3}? (c) ¿Cuál sería la carga útil si se utilizara He en vez de H_2?

1.29‡ El problema precedente se resuelve más rápidamente con el uso del principio de Arquímedes, el cual establece que la fuerza de empuje es igual a la diferencia entre el peso del aire desplazado y el peso del globo. Pruebe el principio de Arquímedes para la atmósfera a partir de la fórmula barométrica. *Sugerencia*: Asuma una forma simple para el globo, quizás un cilindro recto circular de área transversal A y altura h.

1.30‡ Los clorofluorocarbonos tales como CCl_3F y CCl_2F_2 han sido relacionados con la disminución del O_3 en la Antártida. Desde 1994, 261 y 509 partes por trillón (10^{12}) en volumen de estos gases fueron hallados en la Antártida (World Resources Institute, *World resources* 1996-97). Considere las concentraciones molares de estos gases bajo condiciones típicas de (a) latitud media de la troposfera (10°C y 1,0 atm) y (b) la estratosfera de la Antártida (200 K y 0,050 atm).

Copyrighted material

2 Primera ley de la termodinámica

Conceptos básicos

2.1 Trabajo, calor y energía

2.2 La energía interna

2.3 Trabajo de expansión

2.4 Intercambios de calor

2.5 Entalpía

I2.1 Impacto en la bioquímica y la ciencia de los materiales: calorimetría de escaneo diferencial

2.6 Cambios adiabáticos

Termoquímica

2.7 Cambios en la entalpía estándar

I2.2 Impacto en la biología: alimentos y reserva de energía

2.8 Entalpías estándar de formación

2.9 La dependencia de la entalpía de reacción respecto de la temperatura

Funciones de estado y diferenciales exactas

2.10 Diferenciales exactas e inexactas

2.11 Cambios en la energía interna

2.12 El efecto Joule-Thompson

Listado de conceptos clave

Lecturas recomendadas

Información adicional 2.1: Procesos adiabáticos

Información adicional 2.2: La relación entre las capacidades caloríficas

Preguntas para el análisis

Ejercicios

Problemas

Este capítulo presenta algunos de los conceptos básicos de la termodinámica. Se concentra en la conservación de la energía –la observación experimental de que la energía no se puede crear o destruir– y muestra cómo el principio de la conservación de la energía se puede utilizar para determinar los cambios de energía que acompañan los procesos químicos y físicos. Gran parte de este capítulo examina los medios por los cuales un sistema puede intercambiar energía con el entorno en términos del trabajo que puede hacer o del calor que puede producir. El concepto clave de este capítulo es la entalpía, una propiedad muy útil que nos permite conocer la generación o los requerimientos de calor de los procesos físicos y las reacciones químicas a presión constante. También se analizan algunas de las posibilidades de la termodinámica mostrando cómo establecer relaciones entre las diferentes propiedades de un sistema. Se verá que un aspecto muy útil de la termodinámica es que una propiedad puede determinarse indirectamente por medición y combinación de los valores de otras propiedades. Las relaciones que derivamos también nos facultan para discutir la licuefacción de gases y para establecer la relación entre las capacidades caloríficas de una sustancia bajo diferentes condiciones.

La liberación de energía puede utilizarse para proveer calor cuando un combustible se quema en un horno, para producir trabajo mecánico cuando se quema en un motor y para generar trabajo eléctrico cuando una reacción química bombea electrones a través de un circuito. En química, hallamos reacciones que pueden ser aprovechadas para obtener calor y trabajo, reacciones que liberan energía que se disipa (a menudo en detrimento del ambiente) pero que proporcionan los productos que requerimos, y las reacciones que constituyen los procesos de la vida. La **termodinámica**, el estudio de las transformaciones de la energía, nos permite analizar todos estos temas cuantitativamente y hacer útiles predicciones.

Conceptos básicos

Para los propósitos de la química física, el universo se halla dividido en dos partes, el sistema y el medio (entorno). El **sistema** es la parte del universo en la cual tenemos un interés especial. Éste puede ser un tanque de reacción, una máquina, una celda electroquímica, una celda biológica, etc. El **medio** comprende la región fuera del sistema y es donde se efectúan las mediciones. El tipo de sistema depende de las características de los límites que lo separan del medio (Fig. 2.1). Si la materia puede transferirse a través de los límites entre el sistema y su entorno, el sistema se clasifica como **abierto**. Si la materia no puede pasar a través de los límites del sistema, éste se clasifica como **cerrado**. Ambos sistemas, el abierto y el cerrado, pueden intercambiar energía con el medio. Por ejemplo, un sistema cerrado puede expandirse y de esa forma elevar un peso en el entorno, o también transferir energía al entorno si éste se halla a menor

Copyrighted material

temperatura. Un **sistema aislado** es un sistema cerrado que no posee contacto térmico ni mecánico con el medio.

2.1 Trabajo, calor y energía

En termodinámica, la propiedad física fundamental es el trabajo: **trabajo** es el movimiento contra una fuerza que se le opone. Hacer trabajo es equivalente a levantar un peso en algún lugar en el medio. Un ejemplo de trabajo es la expansión de un gas que empuja un émbolo y eleva un peso. Una reacción química que conduce corriente eléctrica a través de una resistencia también hace trabajo, porque la misma corriente podría ser conducida a través de un motor y utilizada para levantar un peso.

La **energía** de un sistema es su capacidad de efectuar trabajo. Cuando el trabajo es efectuado sobre un sistema aislado (por ejemplo, comprimiendo un gas o un resorte), la capacidad del sistema de efectuar trabajo se incrementa; en otras palabras, la energía del sistema se incrementa. Cuando el sistema efectúa trabajo (el émbolo se mueve hacia fuera o el resorte de descomprime), su energía se reduce y puede realizar menos trabajo que antes.

Los experimentos han demostrado que la energía de un sistema puede cambiar por medios distintos de la realización de trabajo. Cuando la energía de un sistema cambia como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y entorno se considera que la energía ha sido transferida como **calor**. Un calentador sumergido en un tanque de agua (el sistema) incrementa la capacidad del sistema de efectuar trabajo, porque el agua caliente puede utilizarse para efectuar más trabajo que la misma cantidad de agua fría. No todos los límites permiten la transferencia de energía aunque exista diferencia de temperaturas entre el sistema y el entorno.

Un **proceso exotérmico** es un proceso que libera energía en forma de calor. Todas las reacciones de combustión son exotérmicas. Un **proceso endotérmico** es aquel en el cual la energía es adquirida como está del entorno como calor. Un ejemplo de un proceso endotérmico es la vaporización del agua. Para evitar rodeos poco convenientes, se dice que en un proceso exotérmico la energía se transfiere "como calor" al entorno y en un proceso endotérmico la energía es transferida "como calor" desde el medio al sistema. Sin embargo, no debe olvidarse que el calor es un proceso (la transferencia de energía como resultado de una diferencia de temperatura), no una entidad. Un proceso endotérmico en un contenedor diatérmico genera un flujo de energía hacia el sistema como calor. Un proceso exotérmico en un contenedor diatérmico similar genera liberación de energía hacia el entorno como calor. Cuando un proceso endotérmico tiene lugar en un contenedor adiabático, se produce un descenso de la temperatura del sistema; un proceso exotérmico produce aumento de la temperatura. Estas características se hallan resumidas en la figura 2.2.

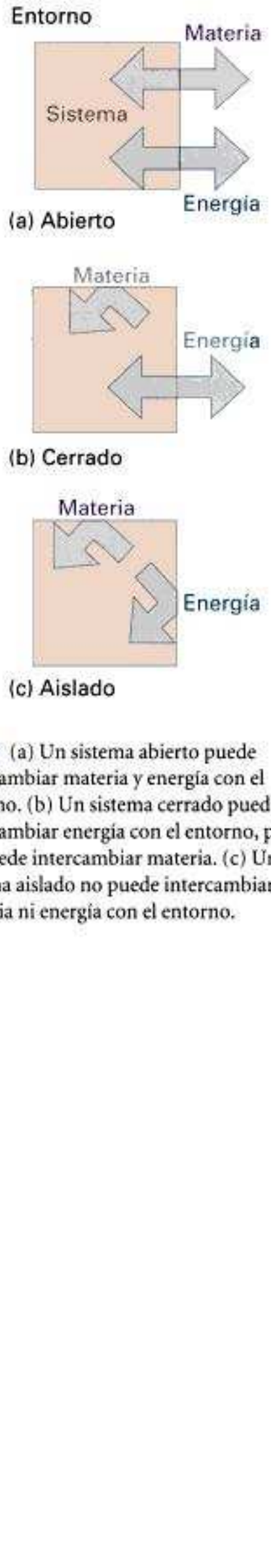


Fig. 2.1 (a) Un sistema abierto puede intercambiar materia y energía con el entorno. (b) Un sistema cerrado puede intercambiar energía con el entorno, pero no puede intercambiar materia. (c) Un sistema aislado no puede intercambiar ni materia ni energía con el entorno.

Interpretación molecular 2.1 *Calor y trabajo*

En términos moleculares, el calentamiento es la transferencia de energía que hace uso del *movimiento molecular desordenado*. El movimiento desordenado de moléculas se denomina **movimiento térmico**. El movimiento térmico de las moléculas en un medio caliente induce en las moléculas de un sistema más frío un movimiento más vigoroso; como resultado, la energía del sistema aumenta. Cuando un sistema calienta su medio, las moléculas del sistema estimulan el movimiento térmico de las moléculas del medio (Fig. 2.3).

En contraste, *trabajo es la transferencia de energía que hace uso del movimiento organizado* (Fig. 2.4). Cuando un peso se eleva o desciende, sus átomos se mueven en forma organizada (hacia arriba o abajo). Los átomos en un resorte se desplazan en forma ordenada cuando éste es comprimido; los electrones en una corriente eléc-

Copyrighted material

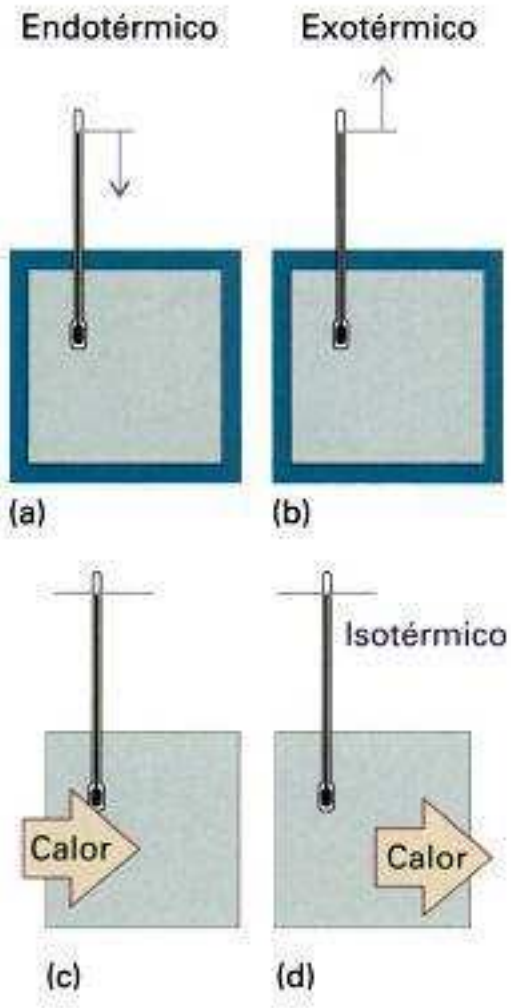


Fig. 2.2 (a) Cuando un proceso endotérmico tiene lugar en un sistema adiabático, la temperatura cae; (b) si el proceso es exotérmico, la temperatura se eleva. (c) Cuando un proceso endotérmico tiene lugar en un contenedor diatérmico, la energía entra como calor desde el entorno, y el sistema permanece a la misma temperatura. (d) Si el proceso es exotérmico, la energía sale como calor, y el proceso es isotérmico.

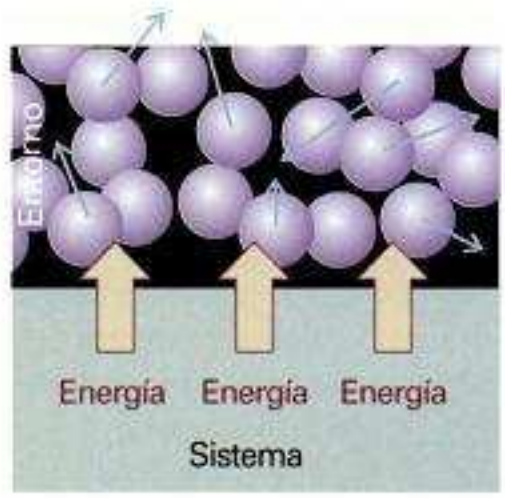


Fig. 2.3 Cuando la energía es transferida al entorno como calor, la transferencia estimula el movimiento aleatorio de los átomos en el entorno. La transferencia de energía desde el entorno al sistema se vale de los movimientos aleatorios (movimiento térmico) en el entorno.

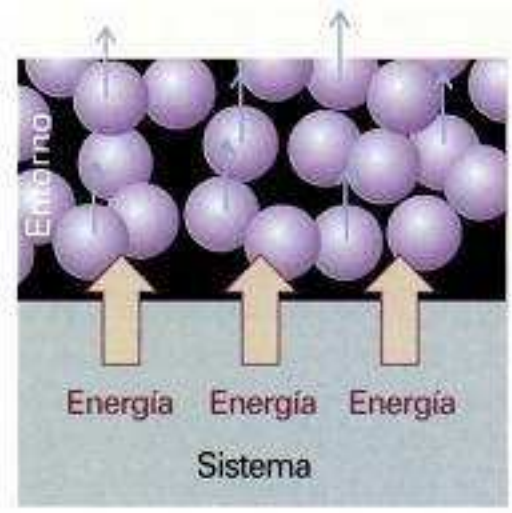


Fig. 2.4 Cuando un sistema efectúa trabajo, produce movimiento ordenado en el entorno. Por ejemplo, los átomos que se observan aquí pueden ser parte de un peso que es levantado. El movimiento ordenado de los átomos en un peso que cae efectúa trabajo sobre el sistema.

trica se mueven ordenadamente en una dirección cuando aquella fluye. Cuando un sistema realiza trabajo produce en los átomos o electrones del medio un movimiento organizado. De modo similar, cuando se efectúa trabajo sobre un sistema, las moléculas del medio le transfieren energía en forma organizada, como sucede con los átomos de una pesa que desciende, o cuando se hace pasar una corriente eléctrica.

La distinción entre calor y trabajo se realiza en los alrededores. El hecho de que un peso que cae pueda provocar movimiento térmico en un sistema es irrelevante para la distinción entre calor y trabajo: el trabajo se identifica como la transferencia de energía que se vale del movimiento organizado de los átomos del entorno, y el calor se identifica como la transferencia de energía que se vale del movimiento térmico en el entorno. En un gas, por ejemplo, se realiza trabajo cuando los átomos del émbolo que lo comprimen avanzan en forma ordenada, pero el efecto de esta acción es acelerar las moléculas del gas hasta velocidades promedio más altas. Debido a que las colisiones entre las moléculas rápidamente aleatorizan sus direcciones, el movimiento ordenado de los átomos del émbolo es lo que produce el movimiento térmico en el gas. Observamos el peso que cae, el descenso ordenado de sus átomos, e informamos que se está realizando trabajo aunque se haya estimulado el movimiento térmico.

2.2 La energía interna

En termodinámica, la energía total de un sistema es llamada **energía interna**, U. La energía interna es la energía cinética y potencial total de las moléculas en el sistema (véase *Comentario 1.3* para las definiciones de energía cinética y potencial).[1] Denotamos con ΔU el cambio en la energía interna cuando un sistema cambia de un estado inicial i con energía interna U_i a un estado final f de energía interna U_f:

$$\Delta U = U_f - U_i \qquad [2.1]$$

[1] La energía interna no incluye la energía cinética que surge del movimiento del sistema como un todo, tal como la energía cinética que acompaña a la Tierra en su órbita alrededor del Sol.

Copyrighted material

La energía interna es una **función de estado** en el sentido de que su valor depende sólo del estado actual del sistema; es decir, es independiente de cómo se ha alcanzado ese estado. En otras palabras, la energía interna es una función de las propiedades que determinan el estado actual del sistema. La modificación de alguna de las variables de estado, como la presión, produce un cambio en la energía interna. La energía interna es una propiedad extensiva. Que la energía interna sea una función de estado tiene consecuencias de gran importancia, como se verá en la Sección 2.10.

La energía interna, el calor y el trabajo se miden en las mismas unidades, joules (J). El joule, llamado así en homenaje al científico del siglo XIX J. P. Joule, se define como

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}$$

Un joule es una unidad de energía muy pequeña: por ejemplo cada latido del corazón humano consume alrededor de 1 J. Los cambios en la energía interna molar, ΔU_m, se expresan típicamente en kilojoules por mol (kJ mol^{-1}). También se utilizan otras unidades de energía, pero son más comunes en otros campos que en la termodinámica. Así, 1 electrón volt (1 eV) se define como la energía cinética adquirida por un electrón cuando es acelerado desde el reposo a través de una diferencia de potencial de 1 V; la relación entre electronvolts y joules es 1 eV = 0,16 aJ (donde 1 aJ = 10^{-18} J). Muchos procesos en química poseen energías del orden de electronvolts. Por ejemplo, la energía para quitar un electrón a un átomo de sodio es aproximadamente 5 eV. También suelen utilizarse las calorías (cal) y kilocalorías (kcal). La definición de calorías en términos de joules es

$$1\ \text{cal} = 4{,}184\ \text{J exactamente}$$

La energía de 1 cal es suficiente para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1°C.

Comentario 2.1
Las propiedades extensivas son las que dependen de la cantidad de sustancia en la muestra. Las propiedades intensivas son las independientes de la cantidad de sustancia en la muestra. Dos ejemplos de propiedades extensivas son la masa y el volumen. Ejemplos de propiedades intensivas son la temperatura, la densidad (masa por unidad de volumen) y la presión.

Interpretación molecular 2.2 *La energía interna de un gas*

Una molécula tiene cierto número de grados de libertad, tales como su capacidad para trasladarse (el movimiento de su centro de masa a través del espacio), para rotar alrededor de su centro de masa o para vibrar (por el cambio en los ángulos y en las distancias de sus enlaces). Muchas propiedades físicas y químicas dependen de la energía asociada con cada uno de sus modos de movimiento. Por ejemplo, un enlace químico puede romperse si se concentra en él mucha energía.

El *teorema de equipartición* de la mecánica clásica es una guía útil para la energía media asociada con cada grado de libertad cuando la muestra se halla a una temperatura T. En primer lugar, una "contribución cuadrática" a la energía significa una contribución que puede ser expresada como el cuadrado de una variable, como la posición o la velocidad. Por ejemplo, la energía cinética de un átomo de masa m que se mueve a través del espacio es

$$E_K = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2$$

es decir, existen tres contribuciones cuadráticas a esta energía. Entonces, el teorema de equipartición establece que, para una colección de partículas en equilibrio térmico a una temperatura T, *el valor promedio de cada contribución cuadrática a la energía es el mismo e igual a* $\frac{1}{2}kT$, donde k es la constante de Boltzmann ($k = 1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$).

El teorema de equipartición es un teorema de la mecánica clásica y es aplicable sólo cuando los efectos cuánticos pueden ser ignorados (véanse Capítulos 16 y 17). En la práctica, puede ser utilizado para la traslación y la rotación molecular, pero no para la vibración. A 25°C, $\frac{1}{2}kT = 2$ zJ (donde 1 zJ = 10^{-21} J), o aproximadamente 13 meV.

De acuerdo con el teorema de equipartición, la energía promedio de cada término en la expresión anterior es $\frac{1}{2}kT$. Por consiguiente, la energía media de los átomos es

Copyrighted material

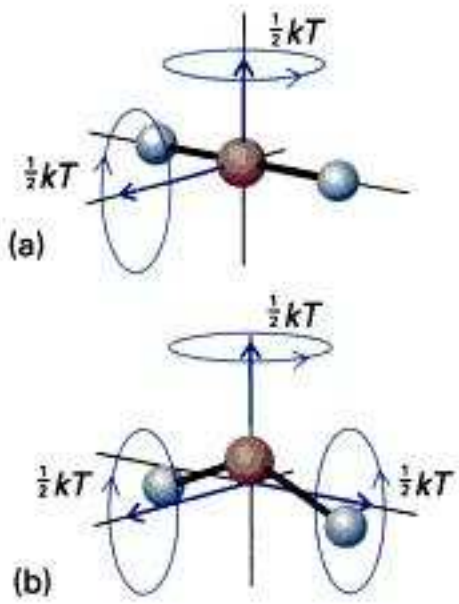


Fig. 2.5 Modos rotacionales de las moléculas y sus correspondientes energías promedio a temperatura T. (a) Una molécula lineal puede rotar alrededor de dos ejes perpendiculares a la línea de los átomos. (b) Una molécula no lineal puede rotar alrededor de tres ejes perpendiculares.

$\frac{3}{2}kT$ y la energía total del gas (cuando no hay contribución de energía potencial) es $\frac{3}{2}NkT$, o $\frac{3}{2}nRT$ (porque $N = nN_A$ y $R = N_A k$). Podemos entonces escribir

$$U_m = U_m(0) + \tfrac{3}{2}RT$$

donde $U_m(0)$ es la energía interna molar a $T = 0$, cuando todo el movimiento traslacional ha cesado, y la única contribución a la energía interna surge de la estructura interna de los átomos. Esta ecuación muestra que la energía interna de un gas ideal se incrementa linealmente con la temperatura. A 25°C, $\frac{3}{2}RT = 3{,}7$ kJ mol^{-1}, de modo que el movimiento traslacional contribuye con aproximadamente 4 kJ mol^{-1} a la energía interna molar de una muestra gaseosa de átomos o moléculas (la contribución remanente surge de la estructura interna de los átomos y las moléculas).

Cuando el gas está formado por moléculas poliatómicas, debemos tener en cuenta los efectos de rotación y vibración. Una molécula lineal, como N_2 y CO_2, puede rotar alrededor de dos ejes perpendiculares a la línea de los átomos (Fig. 2.5); por lo tanto, tiene dos modos de movimiento rotacional, cada uno de los cuales contribuye con un término $\frac{1}{2}kT$ a la energía interna. En consecuencia, la energía rotacional media es kT y la contribución rotacional a la energía interna molar es RT. Sumando la contribución traslacional y rotacional, obtenemos

$$U_m = U_m(0) + \tfrac{5}{2}RT \qquad \text{(molécula lineal, solamente traslación y rotación)}$$

Una molécula no lineal, como el CH_4 o el agua, puede rotar alrededor de los tres ejes, y cada modo de movimiento contribuye con un término $\frac{1}{2}kT$ a la energía interna. Por ende, la energía rotacional media es $\frac{3}{2}kT$ y la contribución rotacional a la energía interna molar de la molécula es de $\frac{3}{2}RT$. Esto es,

$$U_m = U_m(0) + 3RT \qquad \text{(molécula no lineal, solamente traslación y rotación)}$$

Se observa que la energía interna se incrementa el doble de rápido con la temperatura en comparación con un gas monoatómico.

La energía interna de moléculas que interactúan en fases condensadas también recibe la contribución de la energía potencial de sus interacciones. Sin embargo, en general no se pueden escribir expresiones simples. No obstante, el punto crucial molecular es que, a medida que la temperatura de un sistema se eleva, la energía interna se incrementa y los diferentes modos de movimiento se tornan más excitados.

Se constata experimentalmente que la energía interna de un sistema puede ser modificada tanto realizando trabajo sobre el sistema como calentándolo. Se puede saber cómo ha ocurrido la transferencia de energía (porque podemos ver en el entorno si un peso ha sido levantado o bajado, lo cual indica transferencia de energía mediante trabajo, o si se ha fundido hielo en el entorno, indicador de transferencia de energía como calor), pero para el sistema es indiferente el modo empleado. *Calor y trabajo son dos formas equivalentes de cambiar la energía interna de un sistema.* Un sistema es como un banco: acepta depósitos en cualquier moneda pero guarda su reserva como energía interna. Asimismo, se comprobó experimentalmente que si un sistema es aislado de su entorno, no tiene lugar en él ningún cambio en su energía interna. Estas observaciones se conocen actualmente como la **primera ley de la termodinámica**, que se expresa:

La energía interna de un sistema aislado es constante.

No podemos usar un sistema para hacer trabajo, dejarlo aislado durante un mes, y al cabo esperar encontrarlo restablecido en su estado original y listo para efectuar el mismo trabajo nuevamente. La evidencia de ello es que la "máquina del movimiento

Copyrighted material

perpetuo" (una máquina que hace trabajo sin consumir combustible o alguna otra fuente de energía) no ha podido ser construida.

Estos comentarios pueden expresarse como sigue. Si designamos como w el trabajo efectuado sobre un sistema, q la energía transferida como calor al sistema, y ΔU el cambio resultante en la energía interna, entonces

$$\Delta U = q + w \tag{2.2}$$

La ecuación 2.2 es la fórmula matemática de la primera ley; ella resume la equivalencia entre calor y trabajo y el hecho de que la energía interna es constante en un sistema aislado (para el cual $q = 0$ y $w = 0$). La ecuación establece que el cambio en energía interna de un sistema cerrado es igual a la energía que pasa a través de sus límites como calor o trabajo. Se emplea la "convención adquisitiva", en la cual $w > 0$ o $q > 0$ si la energía es transferida al sistema como trabajo o calor, y $w < 0$ o $q < 0$ si la energía es cedida por el sistema como trabajo o calor. En otras palabras, observamos el flujo de energía como trabajo o calor desde la perspectiva del sistema.

Ejemplo 2.1 *La convención de signos en termodinámica*

Si un motor eléctrico produjo 15 kJ de energía por segundo como trabajo mecánico y perdió 2 kJ como calor hacia el medio, el cambio en la energía interna del motor en cada segundo es

$$\Delta U = -2\ \text{kJ} - 15\ \text{kJ} = -17\ \text{kJ}$$

Suponga que, cuando un resorte se comprime, 100 J de trabajo se realizan sobre él, pero 15 J se pierden hacia el medio como calor. El cambio en la energía interna del resorte es

$$\Delta U = +100\ \text{kJ} - 15\ \text{kJ} = +85\ \text{kJ}$$

2.3 Trabajo de expansión

Las definiciones dadas permiten utilizar poderosos métodos de cálculo que se basan en los cambios infinitesimales de estado (tales como cambios infinitesimales de temperatura) y cambios infinitesimales en la energía interna dU. Entonces, si el trabajo efectuado sobre un sistema es dw y la energía proporcionada a éste como calor es dq, en lugar de la ecuación 2.2 tenemos

$$dU = dq + dw \tag{2.3}$$

Para usar esta expresión es necesario relacionar dq y dw con hechos que tienen lugar en el entorno.

Primero se estudiará el **trabajo de expansión**, el trabajo que surge de un cambio de volumen. Este tipo de trabajo incluye el trabajo efectuado por un gas cuando se expande y comprime la atmósfera. Muchas reacciones químicas producen generación o consumo de gases (por ejemplo, la descomposición térmica del carbonato de calcio o la combustión del octano), y las características termodinámicas de una reacción dependen del trabajo que ésta pueda efectuar. La expresión "trabajo de expansión" también alude al trabajo asociado con cambios negativos del volumen, esto es, compresión.

(a) La expresión general del trabajo

El cálculo del trabajo de expansión comienza con la definición utilizada en física, la cual establece que el trabajo requerido para mover un objeto una distancia dz contra una fuerza que se le opone de magnitud F es

$$dw = -F dz \tag{2.4}$$

Copyrighted material

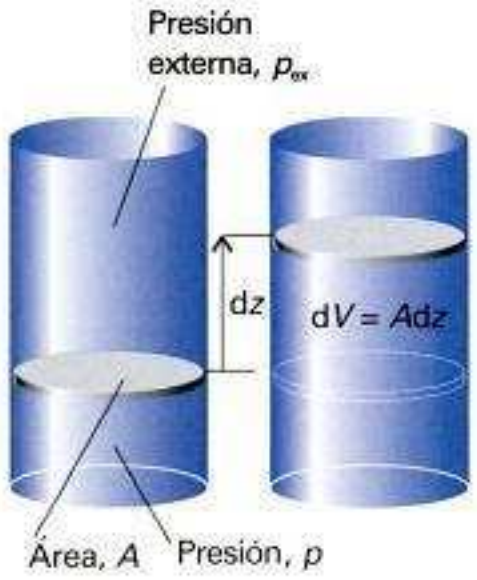


Fig. 2.6 Cuando un émbolo de área A se mueve a través de una distancia dz, barre un volumen $dV = Adz$. La presión externa p_{ex} es equivalente a un peso presionando sobre el émbolo, y la fuerza que se opone a la expansión es $F = p_{ex}A$.

El signo negativo expresa que, cuando el sistema mueve un objeto contra una fuerza que se le opone, la energía interna del sistema que realiza el trabajo decrecerá. Ahora considérese el modelo de la figura 2.6, en el cual una pared de ese sistema no posee masa ni fricción, es rígida y se adapta perfectamente a un émbolo de área A. Si la presión externa es p_{ex}, la magnitud de la fuerza que actúa sobre la cara externa del émbolo es $F = p_{ex}A$. Cuando el sistema se expande una distancia dz contra la presión externa p_{ex}, el trabajo efectuado es $dw = -p_{ex}Adz$. Pero Adz es el cambio de volumen, dV, en el curso de la expansión. Por tanto, el trabajo efectuado cuando el sistema se expande un dV contra una presión p_{ex} es

$$dw = -p_{ex}dV \tag{2.5}$$

Para obtener el trabajo total efectuado cuando el volumen cambia desde V_i hasta V_f integramos esta expresión entre el volumen inicial y final:

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex}dV \tag{2.6}$$

La fuerza que actúa sobre el émbolo, $p_{ex}A$, cuando el sistema se expande, es equivalente al peso que levanta.

Si, por el contrario, el sistema se comprime, entonces el peso desciende en el entorno; la ec. 2.6 puede aplicarse, pero ahora $V_f < V_i$. Es importante notar que la presión externa sigue determinando la magnitud del trabajo. Esta conclusión, que nos deja algo perplejos, parece incongruente con el hecho de que es el gas *dentro* del contenedor el que se opone a la compresión. Sin embargo, cuando el gas es comprimido, la capacidad del *entorno* de realizar trabajo disminuye en una cantidad determinada por el peso que ha descendido, y es esta energía la que se transfiere al sistema.

Otros tipos de trabajo (por ejemplo, trabajo eléctrico), que deberíamos llamar de **no expansión** o **trabajo extra**, tienen expresiones análogas que reflejan el producto de un factor intensivo (la presión, por ejemplo) y un factor extensivo (el cambio de volumen). Algunas de estas expresiones se muestran en el cuadro 2.1. Por ahora continuamos con el trabajo asociado con el cambio de volumen, el trabajo de expansión, para ver qué podemos extraer de las ec. 2.5 y 2.6.

(b) Expansión libre

Por **expansión libre** entendemos expansión contra fuerza de oposición cero. Esto sucede cuando $p_{ex} = 0$. De acuerdo con la ec. 2.5, $dw = 0$ para cada paso de la expansión. Por tanto, en el total:

Cuadro 2.1 Variedades de trabajo*

Tipo de trabajo	dw	Comentarios	Unidades†
Expansión	$-p_{ex}dV$	p_{ex} es la presión externa dV es el cambio en el volumen	Pa m^3
Expansión superficial	$\gamma d\sigma$	γ es la tensión superficial $d\sigma$ es el cambio en el área	$N\,m^{-1}$ m^2
Extensión	$f dl$	f es la tensión	N
		dl es el cambio en la longitud	m
Eléctrico	ϕdQ	ϕ es el potencial eléctrico dQ es el cambio en la carga	V C

* En general, el trabajo efectuado sobre un sistema puede expresarse en la forma $dw = -Fdz$, donde F es una "fuerza generalizada" y dz es un "desplazamiento generalizado".
† Por trabajo en joules (J). Nótese que 1 N m = 1 J y 1 V C = 1 J.

Copyrighted material

Expansión libre: $w = 0$ (2.7)

Esto es, no se realiza trabajo cuando un sistema se expande libremente. Una expansión de este tipo ocurre cuando un sistema se expande en el vacío.

(c) Expansión contra presión constante

Ahora supongamos que la presión externa es constante durante la expansión. Por ejemplo, el émbolo puede estar presionado por la atmósfera, la cual ejerce la misma presión a lo largo de la expansión. Un ejemplo químico es la expansión del gas formado en una reacción química. Podemos evaluar la ec. 2.6 sacando la constante p_{ex} fuera de la integral

$$w = -p_{ex}\int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ex}(V_f - V_i)$$

y si escribimos el cambio de volumen como $\Delta V = V_f - V_i$,

$$w = -p_{ex}\Delta V \qquad (2.8)$$

Este resultado se ilustra gráficamente en la figura 2.7, la cual hace uso del hecho de que una integral puede ser interpretada como un área. El valor absoluto de w, $|w|$, es igual al área debajo de la línea horizontal $p = p_{ex}$ entre los volúmenes inicial y final. El gráfico presión-volumen usado para esquematizar el trabajo de expansión es llamado **diagrama indicador**; James Watt usó por primera vez uno de ellos para ilustrar aspectos de la operación de su motor de vapor.

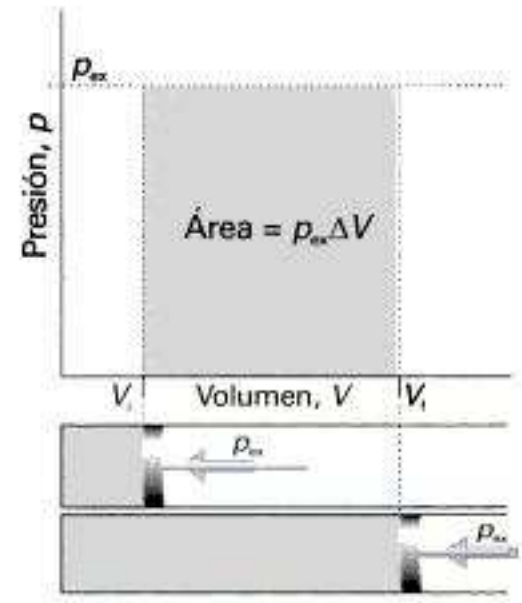


Fig. 2.7 El trabajo efectuado por un gas cuando se expande contra una presión externa constante, p_{ex}, es igual al área sombreada en este ejemplo de diagrama indicador.

(d) Expansión reversible

Un **cambio reversible** en termodinámica es un cambio que puede ser revertido por una modificación infinitesimal de una variable. La palabra clave "infinitesimal" le da precisión al significado cotidiano de la palabra "reversible" como algo que puede cambiar de dirección. Se dice que un sistema se halla en **equilibrio** con su entorno si un cambio infinitesimal en las condiciones en dirección opuesta genera cambios opuestos en su estado. Un ejemplo de reversibilidad que ya hemos encontrado es el equilibrio térmico de dos sistemas con la misma temperatura. La transferencia de energía como calor entre ambos es reversible porque, si la temperatura de uno de los sistemas baja infinitesimalmente, la energía fluye hacia el sistema con la temperatura más baja. Y si la temperatura de cualquiera de los sistemas en equilibrio térmico se eleva infinitesimalmente, la energía fluye hacia fuera del sistema más caliente.

Supóngase un gas confinado por un émbolo y que la presión externa p_{ex} se establece igual a la presión p del gas confinado. Tal sistema se halla en equilibrio mecánico con el entorno (como se ilustra en la Sección 1.1) porque cambios infinitesimales en la presión externa en direcciones opuestas provocan cambios en el volumen en las direcciones correspondientes. Si la presión externa se reduce infinitesimalmente, el gas se expande ligeramente. Si la presión externa se incrementa infinitesimalmente, el gas se contrae levemente. En cualquiera de los casos, el cambio es reversible en el sentido termodinámico. Si, por el contrario, la presión externa difiere en forma mensurable de la presión interna, por ejemplo, la disminución infinitesimal de p_{ex} no la llevará por debajo de la presión del gas, y no cambiará la dirección del proceso. Tal sistema no se halla en equilibrio mecánico con su entorno y la expansión es termodinámicamente irreversible.

Para lograr una expansión reversible igualamos p_{ex} y p en cada paso de la expansión. En la práctica, ello podría lograrse sacando gradualmente pesos del émbolo para que la fuerza hacia abajo que ejercen siempre iguale a la fuerza cambiante hacia arriba debida a la presión del gas. Cuando establecemos $p_{ex} = p$, la ec. 2.5 se transforma en

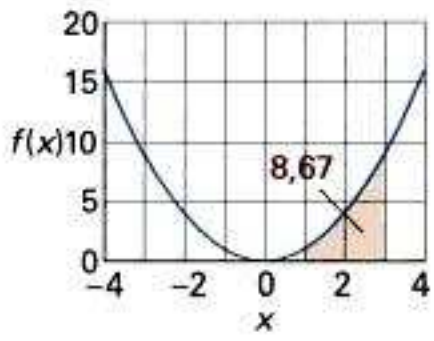
$$dw = -p_{ex}dV = -pdV \qquad (2.9)_{rev}$$

(Las ecuaciones válidas sólo para procesos reversibles se hallan rotuladas con "rev" como subíndice.) A pesar de que en esta expresión de trabajo aparece la presión den-

Comentario 2.2

El valor de la integral $\int_a^b f(x)dx$ es igual al área bajo la curva de $f(x)$ entre $x = a$ y $x = b$. Por ejemplo, el área bajo la curva de $f(x) = x^2$ que se muestra en la ilustración, entre $x = 1$ y 3 es

$$\int_1^3 x^2 dx = (\tfrac{1}{3}x^3 + \text{constante})\Big|_1^3$$
$$= \tfrac{1}{3}(3^3 - 1^3) = \tfrac{26}{3} \approx 8{,}67$$



Copyrighted material

tro del sistema, esto es sólo porque p_{ex} ha sido igualada a p para asegurar reversibilidad. El trabajo total de expansión reversible es, por ende

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p\,dV \qquad (2.10)_{rev}$$

Para evaluar la integral hay que conocer cómo la presión del gas confinado depende de su volumen. La ec. 2.10 se complementa con el material visto en el Capítulo 1: si conocemos la ecuación de estado del gas, se puede expresar p en términos de V y evaluar la integral.

(e) Expansión isotérmica reversible

Considérese la expansión isotérmica reversible de un gas ideal. La expansión se hace isotérmicamente manteniendo el sistema en contacto térmico con su entorno (el cual puede ser un baño a temperatura constante). Como la ecuación de estado es $pV = nRT$, sabemos que en cada paso $p = nRT/V$, donde V es el volumen en ese paso de la expansión. La temperatura T es constante en una expansión isotérmica, y junto con n y R pueden sacarse fuera de la integral. Por lo tanto, el trabajo de la expansión isotérmica reversible de un gas ideal desde V_i hasta V_f a temperatura T es

$$w = -nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_f}{V_i} \qquad (2.11)^\circ_{rev}$$

Cuando el volumen final es más grande que el volumen inicial, como en la expansión, el logaritmo en la ec. 2.11 es positivo y $w < 0$. En este caso, el sistema ha efectuado trabajo sobre el entorno y, como consecuencia,[2] la energía interna del sistema ha disminuido. La ecuación también indica que se realiza más trabajo para un cambio de volumen dado cuando la temperatura es más elevada. La mayor presión del gas confinado necesita entonces mayor presión opositora para asegurar la reversibilidad.

Podemos expresar el resultado del cálculo en un diagrama indicador: la magnitud del trabajo efectuado es igual al área debajo de la isoterma $p = nRT/V$ (Fig. 2.8). Superpuesta sobre el diagrama se halla el área rectangular obtenida para la expansión irreversible contra una presión externa constante de igual valor final que el alcanzado en la expansión reversible. Se obtiene más trabajo cuando la expansión es reversible (el área es mayor), porque igualar la presión externa a la presión interna en cada etapa del proceso asegura que ninguna de las energías directrices del sistema se desperdicie. No se puede obtener más trabajo que para el proceso reversible, porque el incremento incluso infinitesimal de la presión externa en cualquier etapa produce compresión. Podemos inferir de este análisis que, como algo de energía se desperdicia cuando $p > p_{ex}$, el máximo trabajo disponible a partir de un sistema que opera entre estados inicial y final dados a través de un camino especificado se obtiene cuando el cambio tiene lugar en forma reversible.

Hemos introducido la conexión entre reversibilidad y trabajo máximo para el caso especial de un gas ideal en expansión. Más adelante (en la Sección 3.5) se verá que esto se aplica a todas las sustancias y a todo tipo de trabajo.

Comentario 2.3

Una integral que se verifica en toda la termodinámica es

$$\int_a^b \frac{1}{x}\,dx = (\ln x + \text{constante})\Big|_a^b = \ln\frac{b}{a}$$

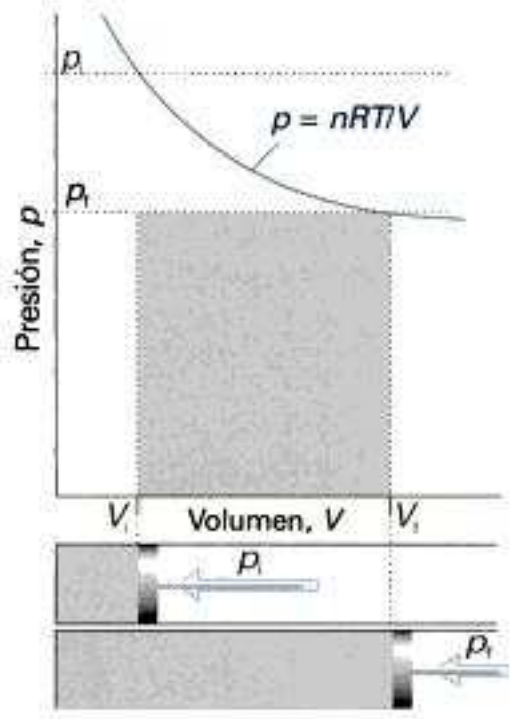


Fig. 2.8 El trabajo efectuado por un gas ideal cuando se expande reversible e isotérmicamente es igual al área bajo la isoterma $p = nRT/V$. El trabajo efectuado durante la expansión irreversible contra la misma presión final es igual al área rectangular que se observa levemente más oscura. Nótese que el trabajo reversible es mayor que el irreversible.

Exploración Calcule el trabajo de expansión isotérmica reversible de 1,0 mol de CO_2 (g) a 298 K desde 1,0 m^3 hasta 3,0 m^3 suponiendo que obedece la ecuación de estado de van der Waals.

Ejemplo desarrollado 2.1 *Cálculo del trabajo de producción de gas*

Calcule el trabajo efectuado cuando 50 g de hierro reaccionan con ácido clorhídrico en (a) un tanque cerrado de volumen fijo, (b) un vaso abierto a 25°C.

[2] Más adelante se verá que existe un influjo compensador de energía como calor de modo que, globalmente, la energía interna es constante para la expansión isotérmica de un gas ideal.

Copyrighted material

Método Necesitamos tener en cuenta la magnitud del cambio de volumen para decidir cómo ocurre el proceso. Si no hay cambio de volumen, no hay trabajo de expansión aunque el proceso tenga lugar. Si el sistema se expande contra una presión externa constante, el trabajo puede calcularse a partir de la ec. 2.8. Una característica general de los procesos en los cuales una fase condensada se transforma en gas es que el volumen de la primera puede generalmente despreciarse con respecto al del gas que forma.

Respuesta En (a) el volumen no puede cambiar, entonces no se efectúa trabajo de expansión y $w = 0$. En (b) el gas empuja a la atmósfera y así $w = -p_{ex}\Delta V$. Podemos despreciar el volumen inicial que reacciona porque el volumen final (luego de la producción de gas) es mucho más grande y $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{ex}$, donde n es la cantidad de H_2 producida. Por consiguiente,

$$w = -p_{ex}\Delta V \approx -p_{ex} \times \frac{nRT}{p_{ex}} = -nRT$$

Dado que la reacción es $Fe(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$, indica que se genera un mol de H_2 cuando se consume 1 mol de Fe, y n puede considerarse como la cantidad de átomos de Fe que reaccionan. Como la masa molar del Fe es 55,85 g mol^{-1}, se desprende que

$$w \approx -\frac{50\text{ g}}{55{,}85\text{ g mol}^{-1}} \times (8{,}3145\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (298\text{ K})$$
$$\approx -2{,}2\text{ kJ}$$

El sistema (la mezcla de reacción) efectúa 2,2 kJ de trabajo empujando a la atmósfera. Nótese que (para este sistema de gas ideal) la magnitud de la presión externa no afecta el resultado final: cuanto más baja es la presión, mayor es el volumen ocupado por el gas, y los efectos se cancelan.

Autoevaluación 2.1 Calcule el trabajo de expansión efectuado cuando se electrolizan 50 g de agua a presión constante a 25°C. [−10 kJ]

2.4 Intercambios de calor

En general, el cambio en la energía interna de un sistema es

$$dU = dq + dw_{exp} + dw_e \qquad (2.12)$$

donde dw_e es el trabajo extra, que se adiciona al trabajo de expansión dw_{exp}. Por ejemplo, dw_e podría ser el trabajo eléctrico de conducir corriente a través de un circuito. Un sistema que se mantiene a volumen constante no efectúa trabajo de expansión, de modo que $dw_{exp} = 0$. Si el sistema es además incapaz de efectuar cualquier otra clase de trabajo (si no es, por ejemplo, una pila electroquímica conectada a un motor eléctrico), también $dw_e = 0$. Bajo estas circunstancias:

$$dU = dq \qquad \text{(a volumen constante, sin trabajo extra)} \qquad (2.13a)$$

Expresamos esta relación escribiendo $dU = dq_V$, donde el subíndice indica un cambio a volumen constante. Para un cambio mensurable,

$$\Delta U = q_V \qquad (2.13b)$$

Por consiguiente, la medida de la energía proporcionada a un sistema a volumen constante como calor ($q > 0$) u obtenida a partir de él como calor ($q < 0$) cuando el sistema sufre un cambio de estado es, de hecho, la medida del cambio en su energía interna.

Copyrighted material

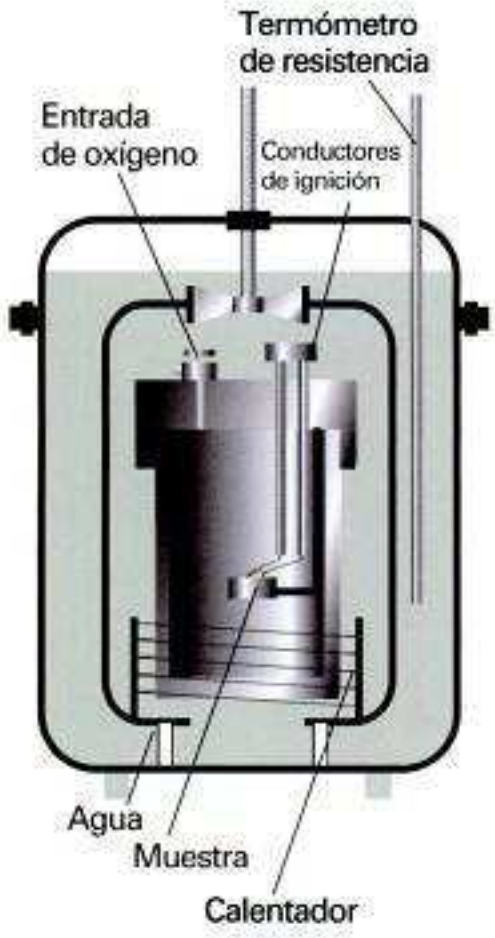


Fig. 2.9 Bomba calorimétrica a volumen constante. La "bomba" es el tanque central, que es lo suficientemente fuerte para resistir elevadas presiones. El calorímetro (cuya capacidad calorífica debe ser conocida) es el dispositivo completo que se observa aquí. Para asegurar adiabaticidad, el calorímetro se sumerge en un baño de agua cuya temperatura es continuamente reajustada a aquella del calorímetro en cada etapa de la combustión.

Comentario 2.4

La carga eléctrica se mide en *coulombs*, C. El movimiento de la carga produce una corriente eléctrica, I, medida en coulombs por segundo, o *amperes*, A, donde $1\ A = 1\ Cs^{-1}$. Si una corriente constante I circula a través de una diferencia de potencial $\mathcal{V}$ (medida en voltios, V), la energía total suministrada en el intervalo t es

$$Energía = I\mathcal{V}t$$

Debido a que $1\ A\ V\ s = 1\ (C\ s^{-1})\ V\ s = 1\ C\ V = 1\ J$, la energía se obtiene en joules con la corriente en amperes, la diferencia de potencial en voltios y el tiempo en segundos. Describimos la potencia eléctrica P como

$$P = (energía\ suministrada)/(intervalo\ de\ tiempo) = I\mathcal{V}t/t = I\mathcal{V}$$

(a) Calorimetría

La **calorimetría** es el estudio de la transferencia de calor durante procesos físicos y químicos. Un **calorímetro** es un dispositivo para medir la transferencia de energía como calor. El dispositivo más común para medir ΔU es la **bomba calorimétrica adiabática** (Fig. 2.9). El proceso que deseamos estudiar –el cual puede ser una reacción química– se inicia dentro de un contenedor a volumen constante, la "bomba". La bomba se sumerge en un baño de agua con agitación, y el sistema completo constituye el calorímetro. El calorímetro también se sumerge en un baño de agua exterior. El agua en el calorímetro y del baño externo se controla y mantiene a la misma temperatura. Esta disposición asegura que no existe pérdida de calor desde el calorímetro al entorno (el baño); es decir, el calorímetro es adiabático.

El cambio en la temperatura, ΔT, del calorímetro es proporcional al calor que la reacción absorbe o libera. Entonces, midiendo ΔT podemos determinar q_V y, en consecuencia, hallar ΔU. La conversión de ΔT a q_V se alcanza mejor calibrando el calorímetro mediante la producción de una energía conocida y determinando la **constante del calorímetro**, la constante C, en la relación

$$q = C\Delta T \tag{2.14a}$$

La constante del calorímetro puede medirse eléctricamente pasando una corriente eléctrica constante, I, desde una fuente de diferencia de potencial conocida, $\mathcal{V}$, a través de un calentador por un período conocido de tiempo, t, así

$$q = I\mathcal{V}t \tag{2.14b}$$

Alternativamente, C puede determinarse quemando una masa de sustancia (a menudo se utiliza ácido benzoico) de la que se sabe su generación de calor. Con C conocida, es simple interpretar una elevación de la temperatura como liberación de calor.

Ejemplo 2.2 *La calibración de un calorímetro*

Si hacemos pasar una corriente de 10,0 A de una fuente de 12 V durante 300 s, la ec. 2.14b de la energía suministrada como calor

$$q = (10{,}0\ A) \times (12\ V) \times (300\ s) = 3{,}6 \times 10^4\ A\ V\ s = 36\ kJ$$

porque $1\ A\ V\ s = 1\ J$. Si la elevación en la temperatura observada es 5,5 K, la constante del calorímetro es $C = (36\ kJ)/(5{,}5\ K) = 6{,}5\ kJ\ K^{-1}$.

(b) Capacidad calorífica

La energía interna de una sustancia se incrementa cuando su temperatura se eleva. El incremento depende de las condiciones bajo las cuales el calentamiento tiene lugar y por ahora suponemos que la muestra está confinada en un volumen constante. Por ejemplo, la muestra puede ser un gas en un contenedor de volumen fijo. Si la energía interna se grafica en función de la temperatura, se obtiene una curva como la que observa en la figura 2.10. La pendiente de la tangente a la curva para una temperatura dada se llama **capacidad calorífica** del sistema a esa temperatura. La **capacidad calorífica a volumen constante** se denota C_v y formalmente se define como[3]

[3] Si el sistema puede cambiar su composición, es necesario distinguir entre valores de C_v de equilibrio y de composición fija. Todas las aplicaciones en este capítulo se refieren a una sustancia simple, por lo tanto se puede evitar esta complicación.

Copyrighted material

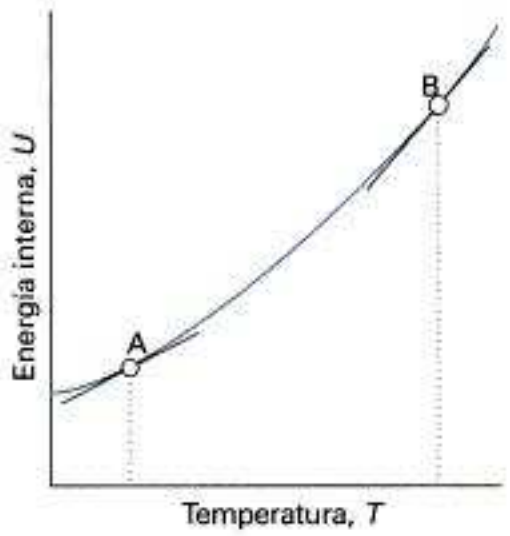


Fig. 2.10 La energía interna de un sistema se incrementa cuando la temperatura se eleva; este gráfico muestra su variación cuando el sistema es calentado a volumen constante. La pendiente de la tangente a la curva a cualquier temperatura es la capacidad calorífica a volumen constante a dicha temperatura. Nótese que para el sistema ilustrado, la capacidad calorífica es mayor en B que en A.

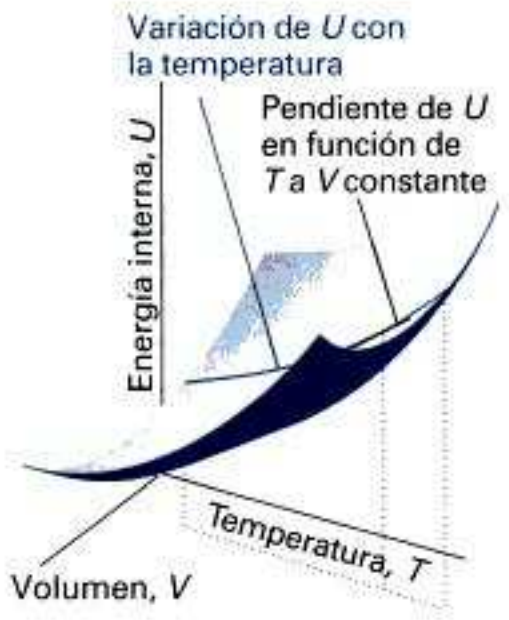


Fig. 2.11 La energía interna de un sistema varía con el volumen y la temperatura, quizás como la superficie que se muestra aquí. La variación de la energía interna con la temperatura, a un volumen constante en particular, se ilustra en la curva dibujada paralela a T. La pendiente de la curva en cualquier punto es la derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad [2.15]$$

En este caso, la energía interna varía con la temperatura y el volumen de la muestra, pero como estamos interesados sólo en su variación con la temperatura, el volumen será mantenido constante (Fig. 2.11).

Ejemplo 2.3 *Estimación de la capacidad calorífica a volumen constante*

La capacidad calorífica de un gas ideal monoatómico puede calcularse sustituyendo en la ec. 2.15 la energía interna por la expresión deducida en *Interpretación molecular 2.2*. Allí vimos que $U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$, entonces

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T}(U_m(0) + \tfrac{3}{2}RT) = \tfrac{3}{2}R$$

El valor numérico es 12,47 J K^{-1} mol^{-1}.

Las capacidades caloríficas son propiedades extensivas: 100 g de agua, por ejemplo, tienen 100 veces la capacidad calorífica de 1 g de agua (y de esta forma requieren 100 veces más energía como calor para producir la misma elevación en la temperatura). La **capacidad calorífica molar a volumen constante**, $C_{V,m} = C_V/n$, es la capacidad calorífica por mol de material, y es una propiedad intensiva (todas las cantidades molares son intensivas). Los valores típicos de $C_{V,m}$ para gases poliatómicos se hallan cercanos a 25 J K^{-1} mol^{-1}. Para ciertas aplicaciones es útil conocer la **capacidad calorífica específica** (más informalmente, el "calor específico") de una sustancia, que es la capacidad calorífica de la muestra dividida por la masa, generalmente en gramos: $C_{V,esp} = C_V/m$. La capacidad calorífica específica del agua a temperatura ambiente se halla cercana a 4 J K^{-1} g^{-1}. En general, las

Comentario 2.5

La operación diferencial parcial $(\partial z/\partial x)_y$ consiste en tomar la primera derivada de $z(x,y)$ con respecto a x, tratando a y como una constante. Por ejemplo, si $z(x,y) = x^2y$, entonces

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial [x^2 y]}{\partial x}\right)_y = y\frac{dx^2}{dx} = 2yx$$

Las derivadas parciales se describen en el *Apéndice 2*.

Copyrighted material

capacidades caloríficas dependen de la temperatura y disminuyen a bajas temperaturas. Sin embargo, en pequeños intervalos de temperatura a temperatura ambiente y por encima de ella, la variación es muy pequeña y para cálculos aproximados, las capacidades caloríficas pueden tratarse como casi independientes de la temperatura.

La capacidad calorífica se utiliza para relacionar un cambio en la energía interna con un cambio en la temperatura de un sistema, a volumen constante. Se deduce de la ec. 2.15 que

$$dU = C_V dT \qquad \text{(a volumen constante)} \tag{2.16a}$$

Esto es, a volumen constante, un cambio infinitesimal en la temperatura produce un cambio infinitesimal en la energía interna, con la constante de proporcionalidad C_V. Si la capacidad calorífica es independiente de la temperatura en la franja de temperaturas de interés, un cambio medible de temperatura, ΔT, provoca un incremento medible en la energía interna, ΔU, donde

$$\Delta U = C_V \Delta T \qquad \text{(a volumen constante)} \tag{2.16b}$$

Como un cambio en la energía interna puede identificarse con el calor proporcionado a volumen constante (ec. 2.13b), la última ecuación puede escribirse

$$q_V = C_V \Delta T \tag{2.17}$$

Esta relación provee una forma simple de medir la capacidad calorífica de una muestra: una cantidad conocida de energía se transfiere como calor a la muestra (eléctricamente, por ejemplo), y se mide el incremento resultante en la temperatura. La relación entre la energía transferida como calor y la elevación de temperatura que ella causa ($q_V/\Delta T$) es la capacidad calorífica a volumen constante de la muestra.

Una gran capacidad calorífica implica que, la energía transferida como calor, producirá sólo pequeños incrementos en la temperatura (la muestra posee una gran capacidad para el calor). La capacidad calorífica infinita implica que no existirá incremento de temperatura, independientemente de cuánta energía se le suministre como calor. En la fase de transición, tal como en el punto de ebullición del agua, la temperatura de una sustancia no se eleva en forma proporcional a la energía suministrada como calor: la energía es utilizada para producir una transición endotérmica, en este caso para vaporizar el agua, más que para incrementar su temperatura. Por tanto, a la temperatura de una transición de fase, la capacidad calorífica de una muestra es infinita. Las propiedades de la capacidad calorífica en las proximidades de las transiciones de fase son tratadas más a fondo en la Sección 4.7.

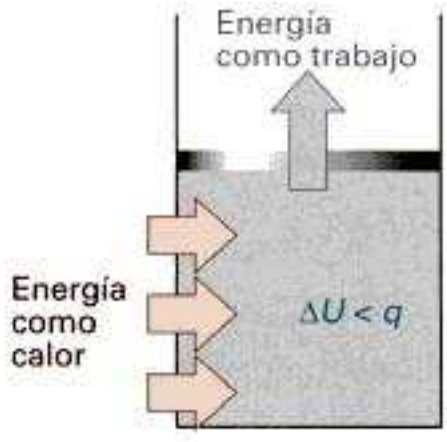


Fig. 2.12 Cuando un sistema está sujeto a presión constante y es libre de cambiar su volumen, algo de la energía proporcionada como calor puede escaparse y volver al entorno como trabajo. En tal caso, el cambio en la energía interna es menor que la energía proporcionada como calor.

2.5 Entalpía

El cambio en la energía interna no es igual a la energía transferida como calor cuando el sistema se halla libre para cambiar su volumen. Bajo estas circunstancias, parte de la energía aportada como calor al sistema vuelve al entorno como trabajo de expansión (Fig. 2.12), de modo que dU es menor que dq. Sin embargo, veremos que, en este caso, la energía proporcionada como calor a presión constante es igual al cambio en otra propiedad termodinámica del sistema, la entalpía.

(a) La definición de entalpía

La **entalpía**, H, se define como

$$H = U + pV \tag{2.18}$$

donde p es la presión del sistema y V es su volumen. Debido a que U, p y V son funciones de estado, la entalpía es también una función de estado. Al igual que para cualquier función de estado, el cambio de entalpía, ΔH, entre cualquier par de estados inicial y final es independiente del camino entre ellos.

Copyrighted material

La definición de entalpía puede parecer arbitraria, pero posee importantes implicaciones para la termoquímica. Por ejemplo, vemos en la siguiente *Justificación* 2.1 que la ec. 2.18 implica que *el cambio en la entalpía es igual a la energía proporcionada como calor a presión constante* (con tal de que el sistema no efectúe trabajo extra):

$$dH = dq \qquad \text{(a presión constante, sin trabajo extra)} \tag{2.19a}$$

Para un cambio medible,

$$\Delta H = q_p \tag{2.19b}$$

Justificación 2.1 *La relación* $\Delta H = q_p$

Para un cambio infinitesimal general en el estado del sistema, U cambia a $U + dU$, p cambia a $p + dp$, y V cambia a $V + dV$; entonces, a partir de la definicion en la ec. 2.18, H cambia de $U + pV$ a

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV \end{aligned}$$

El último término es el producto de dos cantidades infinitesimales y puede ser despreciado. Además, en el miembro derecho, $U + pV = H$, y el cambio de H se puede expresar como

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp$$

por lo tanto

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Si sustituimos $dU = dq + dw$ en esta expresión, obtenemos

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

Si el sistema se halla en equilibrio mecánico con el entorno a presión p y sólo efectúa trabajo de expansión, podemos escribir $dw = -pdV$ y obtenemos

$$dH = dq + Vdp$$

Ahora imponemos la condición de que el calentamiento ocurra a presión constante, por lo que $dp = 0$. Entonces

$$dH = dq \qquad \text{(a presión constante, sin trabajo extra)}$$

como en ec. 2.19a.

El resultado expresado en la ec. 2.19 establece que, cuando un sistema se halla sometido a presión constante, y sólo puede efectuar trabajo de expansión, el cambio en la entalpía es igual a la energía suministrada como calor. Por ejemplo, si suministramos 36 kJ de energía a través de un calentador eléctrico inmerso en un baño abierto de agua, la entalpía del agua se incrementa en 36 kJ y resulta $\Delta H = +36$ kJ.

(b) La medición de cambios de entalpía

El cambio de entalpía puede determinarse en forma calorimétrica, midiendo el cambio de la temperatura que acompaña a un cambio físico o químico que ocurre a presión constante. El calorímetro utilizado para estudiar procesos a presión constante se llama **calorímetro isobárico.** Un ejemplo simple es un tanque abierto a la atmósfera aislado térmicamente: el calor liberado en la reacción se controla por medición del cambio en la temperatura de los contenidos. En una reacción de combustión puede usarse un **calorímetro de llama adiabático** para medir ΔT cuando una cantidad dada

Copyrighted material

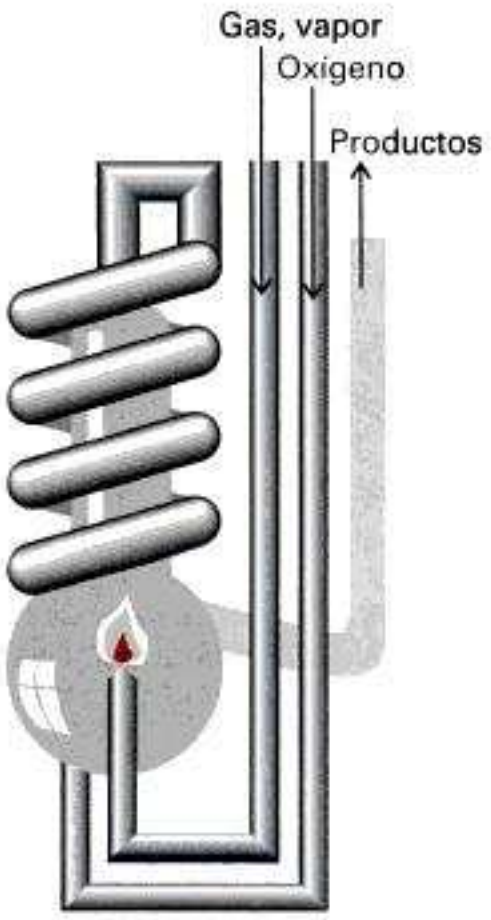


Fig. 2.13 Un calorímetro de llama a presión constante consiste en este componente inmerso en un baño de agua con agitación. La combustión ocurre cuando una cantidad conocida de reactivo pasa a través del dispositivo para alimentar la llama, y se registra la elevación de la temperatura.

de sustancia se quema con suficiente suministro de oxígeno (Fig. 2.13). Otro camino para la medición del cambio en la entalpía es medir el cambio en la energía interna por medio de una bomba calorimétrica, y luego convertir ΔU a ΔH. Como los sólidos y los líquidos poseen pequeños volúmenes molares, para ellos pV_m es tan pequeño que la entalpía molar y la energía interna molar son casi idénticas ($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$). Consecuentemente si un proceso involucra sólo sólidos o líquidos, los valores de ΔH y ΔU son casi idénticos. Físicamente, tales procesos se hallan acompañados por un cambio muy pequeño en el volumen, el sistema efectúa un trabajo despreciable en el entorno cuando el proceso ocurre, de modo que la energía suministrada como calor permanece completamente dentro del sistema. La forma más sofisticada de medir los cambios de entalpía, sin embargo, es usar un **calorímetro de escaneo diferencial** (DSC, *differential scanning calorimeter*). Los cambios en la entalpía y la energía interna pueden también ser medidos por métodos no calorimétricos (véase Capítulo 7).

Ejemplo desarrollado 2.2 *Relación entre ΔH y ΔU*

El cambio en la energía interna cuando 1,0 mol de $CaCO_3$ en forma de calcita se convierte en aragonita es + 0,21 kJ. Calcule la diferencia entre el cambio de entalpía y el cambio de energía interna cuando la presión es 1,0 bar; las densidades de los sólidos son 2,71 g cm^{-3} y 2,93 g cm^{-3}, respectivamente.

Método El punto de partida para el cálculo es la relación entre la entalpía de una sustancia y su energía interna (ec. 2.18). La diferencia entre las dos magnitudes puede expresarse en términos de la presión y la diferencia de sus volúmenes molares, y la última se puede calcular a partir de sus masas molares, M, y sus densidades de masa, ρ, utilizando $\rho = M/V_m$.

Respuesta El cambio en la entalpía cuando se produce la transición es

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(\text{aragonita}) - H(\text{calcita}) \\ &= \{U(\text{a}) + pV(\text{a})\} - \{U(\text{c}) + pV(\text{c})\} \\ &= \Delta U + p\{V(\text{a}) - V(\text{c})\} = \Delta U + p\Delta V\end{aligned}$$

El volumen de 1,0 mol de $CaCO_3$ (100 g) como aragonita es 34 cm^3, y el de 1,0 mol de $CaCO_3$ como calcita es 37 cm^3. Así,

$$p\Delta V = (1{,}0 \times 10^5\ \text{Pa}) \times (34 - 37) \times 10^{-6}\ \text{m}^3 = -0{,}3\ \text{J}$$

(porque 1 Pa m^3 = 1 J). Asimismo,

$$\Delta H - \Delta U = -0{,}3\ \text{J}$$

El cual es sólo el 0,1 por ciento del valor de ΔU. Vemos que generalmente es justificable ignorar la diferencia entre la entalpía y la energía interna de fases condensadas, excepto a muy altas presiones, cuando pV ya no es despreciable.

Autoevaluación 2.2 Calcule la diferencia entre ΔH y ΔU cuando 1,0 mol de Sn(s, gris) de densidad 5,75 g cm^{-3} cambia a Sn(s, blanco) de densidad 7,31 g cm^{-3} a 10,0 bar. A 298 K, ΔH = +2,1 kJ. [$\Delta H - \Delta U = -4{,}4$ J]

La entalpía de un gas ideal se relaciona con su energía interna por medio de la sustitución $pV = nRT$ en la definición de H:

$$H = U + pV = U + nRT \qquad (2{,}20)^\circ$$

Copyrighted material

Esta relación implica que el cambio de entalpía en una reacción que produce o consume gas es

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \qquad (2.21)^\circ$$

donde Δn_g es el cambio en la cantidad de moléculas de gas en la reacción.

Ejemplo 2.4 *Relación entre ΔH y ΔU para reacciones en fase gaseosa*

En la reacción $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$, 3 moles de moléculas en fase gaseosa son reemplazados por 2 moles de moléculas en fase líquida, de modo que $\Delta n_g = -3$ moles. Además, a 298 K, cuando $RT = 2{,}5$ kJ mol^{-1}, la entalpía y los cambios en la energía interna que tienen lugar en el sistema se hallan relacionados por

$$\Delta H - \Delta U = (-3\ \text{mol}) \times RT = -7{,}4\ \text{kJ}$$

Nótese que la diferencia se halla expresada en kilojoules, no en joules como en el Ejemplo desarrollado 2.2. El cambio en la entalpía es menor (en este caso, menos negativo) que el cambio en la energía interna porque, a pesar de que el calor escapa del sistema cuando se produce la reacción, el sistema se contrae cuando se forma el líquido y la energía retorna al sistema desde el medio.

Ejemplo desarrollado 2.3 *Cálculo del cambio en la entalpía*

Se calienta agua hasta ebullición a una presión de 1,0 atm. Cuando una corriente eléctrica de 0,50 A desde una fuente de 12 V se pasa durante 300 s a través de una resistencia en contacto térmico con ella, se vaporizan 0,798 g de agua. Calcule la energía interna molar y los cambios de entalpía en el punto de ebullición (373,15 K).

Método Como la vaporización ocurre a presión constante, el cambio de entalpía es igual al calor suministrado por el calentador. Por tanto, la estrategia es calcular la energía provista como calor (de $q = IVt$), expresarla como un cambio de entalpía y luego convertir el resultado en un cambio de entalpía molar al dividir el valor obtenido por la cantidad de las moléculas de H_2O vaporizadas. Para convertir el cambio de entalpía en cambio de energía interna, asumimos que el vapor es un gas ideal y usamos la ec. 2.21.

Respuesta El cambio de entalpía es

$$\Delta H = q_p = (0{,}50\ \text{A}) \times (12\ \text{V}) \times (300\ \text{s}) = +(0{,}50 \times 12 \times 300)\ \text{J}$$

Aquí nosotros hemos usado 1 A V s = 1 J (véase *Comentario 2.4*). Como 0,798 g de agua son (0,798 g)/(18,02 g mol^{-1}) = (0,798/18,02) mol de H_2O, la entalpía de vaporización por mol de H_2O es

$$\Delta H_m = + \frac{0{,}50 \times 12 \times 300\ \text{J}}{(0{,}798/18{,}02)\ \text{mol}} = +41\ \text{kJ mol}^{-1}$$

En el proceso $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ el cambio en la cantidad de moléculas de gas es $\Delta n_g = +1$ mol; entonces

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +38\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El signo positivo se agrega a cantidades positivas para enfatizar que ellas representan un incremento en la energía interna o entalpía. Nótese que el cambio de la energía interna es menor que el cambio de la entalpía porque se ha usado energía para hacer retroceder la atmósfera en el entorno y hacer lugar para el vapor.

Copyrighted material

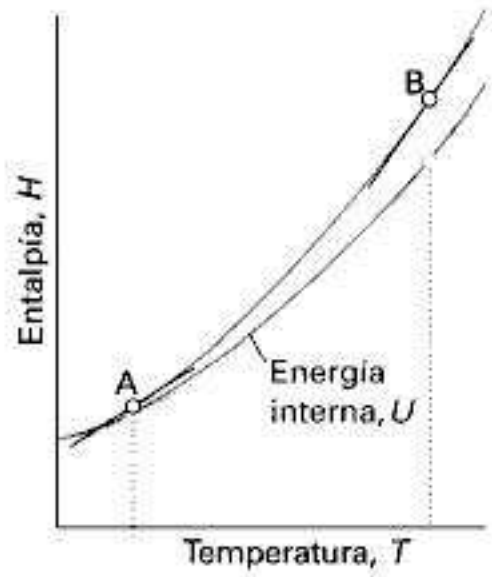


Fig. 2.14 La pendiente de la tangente a la curva de la entalpía de un sistema sujeto a presión constante graficada en función de la temperatura es la capacidad calorífica a presión constante. La pendiente puede cambiar con la temperatura, en cuyo caso la capacidad calorífica varía con la temperatura. Así, las capacidades caloríficas en A y en B son diferentes. Para gases, a una temperatura dada, la pendiente de la entalpía es más abrupta que la de la energía interna; y $C_{p,m}$ es mayor que $C_{V,m}$.

Autoevaluación 2.3 La entalpía molar de vaporización del benceno en su punto de ebullición (353,25 K) es 30,8 kJ mol^{-1}. ¿Cuál es el cambio en la energía interna molar? ¿Cuánto tiempo, la misma fuente de 12 V necesitaría suministrar una corriente de 0,50 A, para vaporizar 10 g de muestra? [+27,9 kJ mol^{-1}, 660 s]

(c) Variación de la entalpía con la temperatura

La entalpía de una sustancia se incrementa cuando su temperatura se eleva. La relación entre los incrementos en la entalpía y la temperatura depende de las condiciones (por ejemplo, presión o volumen constante). La condición más importante es la presión constante, y la pendiente de la tangente a un gráfico de entalpía en función de la temperatura a presión constante es llamada **capacidad calorífica a presión constante**, C_p, a una temperatura dada (Fig. 2.14). Más formalmente:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad [2.22]$$

La capacidad calorífica a presión constante es análoga de la capacidad calorífica a volumen constante, y es una propiedad intensiva.[4] La **capacidad calorífica molar a presión constante**, $C_{p,m}$, es la capacidad calorífica por mol de material; es una propiedad intensiva.

La capacidad calorífica a presión constante se utiliza para relacionar el cambio en la entalpía con el cambio en la temperatura. Para cambios infinitesimales de la temperatura,

$$dH = C_p dT \qquad \text{(a presión constante)} \qquad (2.23a)$$

Si la capacidad calorífica es constante en el intervalo de interés, para un incremento medible de la temperatura es

$$\Delta H = C_p \Delta T \qquad \text{(a presión constante)} \qquad (2.23b)$$

Debido a que un incremento en la entalpía puede ser igualado con la energía proporcionada como calor a presión constante, la forma práctica de la última ecuación es

$$q_p = C_p \Delta T \qquad (2.24)$$

Esta expresión muestra cómo determinar la capacidad calorífica de una muestra: se le aporta una cantidad conocida de energía en forma de calor a presión constante (como en una muestra expuesta a la atmósfera y libre para expandirse) y se controla la elevación de la temperatura.

La variación de la capacidad calorífica con la temperatura puede algunas veces ser ignorada si el intervalo de temperaturas es pequeño; esta aproximación es bastante exacta para un gas ideal monoatómico (p. ej., un gas noble a baja presión). Sin embargo, cuando es necesario tener en cuenta la variación, una expresión aproximada empírica conveniente es

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \qquad (2.25)$$

Los parámetros empíricos a, b, y c son independientes de la temperatura (cuadro 2.2).

[4] Como en el caso de C_V, si el sistema puede cambiar su composición es necesario distinguir entre valores de equilibrio y de composición fija. Todas las aplicaciones de este capítulo se refieren a sustancias puras, de modo que esta complicación puede ignorarse.

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 2.2* Variación de la capacidad calorífica molar con la temperatura, $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3}\text{ K})$	$c/(10^5\text{ K}^2)$
C(s, grafito)	16,86	4,77	−8,54
CO_2(g)	44,22	8,79	−8,62
H_2O(l)	75,29	0	0
N_2(g)	28,58	3,77	−0,50

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*

Ejemplo desarrollado 2.4 *Evaluación del incremento en la entalpía con la temperatura*

¿Cuál es el cambio en la entalpía molar del N_2 cuando se calienta desde 25°C hasta 100°C? Use los datos de capacidad calorífica del cuadro 2.2.

Método La capacidad calorífica del N_2 cambia con la temperatura, de modo que no podemos utilizar la ec. 2.23b (la cual asume que la capacidad calorífica de una sustancia es constante). Por lo tanto, debemos usar la ec. 2.23a, sustituir en la ec. 2.25 la capacidad calorífica dependiente de la temperatura e integrar la expresión resultante entre 25°C y 100°C.

Respuesta Por conveniencia denotamos las dos temperaturas T_1 (298 K) y T_2 (373 K). Las integrales que necesitamos son

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} \mathrm{d}H = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2}\right) \mathrm{d}T$$

Nótese cómo los límites de integración se corresponden en ambos miembros de la ecuación: la integración sobre H en el miembro izquierdo abarca desde $H(T_1)$, el valor de H a T_1, hasta $H(T_2)$, el valor de H a T_2, mientras en el miembro derecho la integración se efectúa sobre el intervalo de temperaturas desde T_1 a T_2. Ahora usamos las integrales.

$$\int \mathrm{d}x = x + \text{constante} \qquad \int x\,\mathrm{d}x = \tfrac{1}{2}x^2 + \text{constante} \qquad \int \frac{\mathrm{d}x}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{constante}$$

para obtener

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

La sustitución de los datos numéricos da como resultado

$$H(373\text{ K}) = H(298\text{ K}) + 2{,}20\text{ kJ mol}^{-1}$$

Si hubiéramos asumido que la capacidad calorífica era constante y de 29,14 J $K^{-1}mol^{-1}$ (el valor dado por la ec. 2.25 a 25°C), habríamos hallado una entalpía que difiere en 2,19 kJ mol^{-1}.

Comentario 2.6
Las integrales habituales en química física se encuentran en la retiración de tapa.

Autoevaluación 2.4 A muy bajas temperaturas, la capacidad calorífica de un sólido es proporcional a T^3, y podemos escribir $C_p = aT^3$. ¿Cuál es el cambio en la entalpía de una sustancia cuando es calentada desde 0 hasta una temperatura T (con T cercano a 0)? $[\Delta H = \frac{1}{4}aT^4]$

La mayoría de los sistemas se expanden cuando son calentados a presión constante. Tales sistemas efectúan trabajo sobre el entorno y así algo de la energía que se les proporciona como calor vuelve al entorno. Como resultado, la temperatura del sistema se

Copyrighted material

eleva menos que cuando el calentamiento ocurre a volumen constante. Un menor incremento en la temperatura implica mayor capacidad calorífica, y la conclusión es que, en la mayoría de los casos, la capacidad calorífica a presión constante de un sistema es mayor que su capacidad calorífica a volumen constante. Veremos luego (Sección 2.11) que existe una relación simple entre las dos capacidades caloríficas de un gas ideal:

$$C_p - C_V = nR \qquad (2.26)^\circ$$

De esta ecuación se deduce que la capacidad calorífica molar de un gas ideal es aproximadamente 8 J $K^{-1}mol^{-1}$ mayor a presión constante que a volumen constante. Como la capacidad calorífica a volumen constante de un gas monoatómico es aproximadamente 12 J $K^{-1}mol^{-1}$, la diferencia es altamente significativa y debe ser tenida en cuenta.

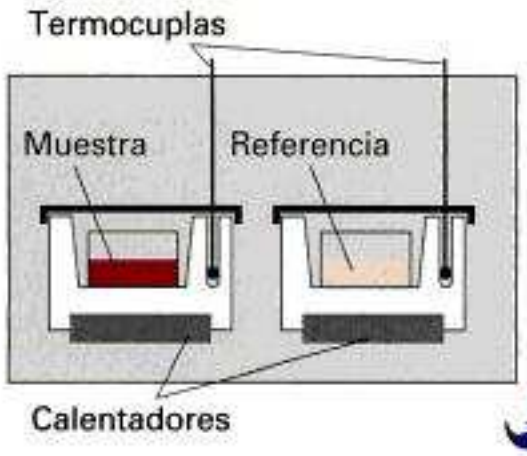


Fig. 2.15 Calorímetro de escaneo diferencial. La muestra y el material de referencia se calientan en tanques metálicos idénticos pero separados. La información de salida es la diferencia en la energía necesaria para mantener los tanques calientes a la misma temperatura cuando la temperatura se eleva.

IMPACTO EN LA BIOQUIMICA Y EN LA CIENCIA DE LOS MATERIALES

I2.1 Calorimetría de escaneo diferencial

Un *calorímetro de escaneo diferencial* (DSC *differential scanning calorimeter*) mide la energía transferida como calor hacia o desde una muestra a presión constante durante un cambio físico o químico. El término "diferencial" se refiere al hecho de que el comportamiento de la muestra es comparado con el de un material de referencia que no sufre cambio físico o químico durante el análisis. El término "escaneo" se refiere al hecho de que las temperaturas de la muestra y del material de referencia son registradas durante el análisis.

Un DSC consiste en dos pequeños compartimentos que son calentados eléctricamente a velocidad constante. La temperatura T al tiempo t durante un escaneo lineal es $T = T_0 + \alpha t$, donde T_0 es la temperatura inicial y α es la velocidad de escaneo de la temperatura (en kelvin por segundo, K s^{-1}). Una computadora controla el consumo de energía eléctrica para mantener la misma temperatura en los compartimentos de la muestra y de la referencia a lo largo del análisis (véase Fig. 2.15).

La temperatura de la muestra cambia significativamente en relación con la del material de referencia si un proceso químico o físico que involucra transferencia de energía como calor se produce en la muestra durante el escaneo. Para mantener la misma temperatura en ambos compartimentos, la energía en exceso se transfiere como calor hacia o desde la muestra durante el proceso. Por ejemplo, un proceso endotérmico baja la temperatura de la muestra respecto de la referencia y, como resultado, la muestra debe recibir más calor que la referencia para mantener las temperaturas iguales.

Si no ocurre cambio físico o químico en la muestra a temperatura T, el calor transferido a la muestra se expresa como $q_p = C_p \Delta T$, donde $\Delta T = T - T_0$, asumiendo que C_p es independiente de la temperatura. El proceso químico o físico requiere la transferencia de $q_p + q_{p,ex}$, donde $q_{p,ex}$ es el exceso de energía transferido como calor para obtener el mismo cambio en la temperatura de la muestra. A $q_{p,ex}$ lo interpretamos en términos de un cambio aparente en la capacidad calorífica a presión constante (C_p) de la muestra durante el escaneo de temperatura. Por consiguiente, expresamos la capacidad calorífica de la muestra como $C_p + C_{p,ex}$, y

$$q_p + q_{p,ex} = (C_p + C_{p,ex})\Delta T$$

Por lo tanto,

$$C_{p,ex} = \frac{q_{p,ex}}{\Delta T} = \frac{q_{p,ex}}{\alpha t} = \frac{P_{ex}}{\alpha}$$

donde $P_{ex} = q_{p,ex}/t$ es el exceso de energía eléctrica necesaria para igualar la temperatura de los compartimentos de la muestra y de referencia.

Un trazado DSC, también llamado *termograma*, consiste en un gráfico de P_{ex} o $C_{p,ex}$ en función de T (véase Fig. 2.16). Los picos amplios en el termograma indican que los procesos requieren transferencia de energía como calor. De la ec. 2.23a, el cambio de entalpía asociado con el proceso es

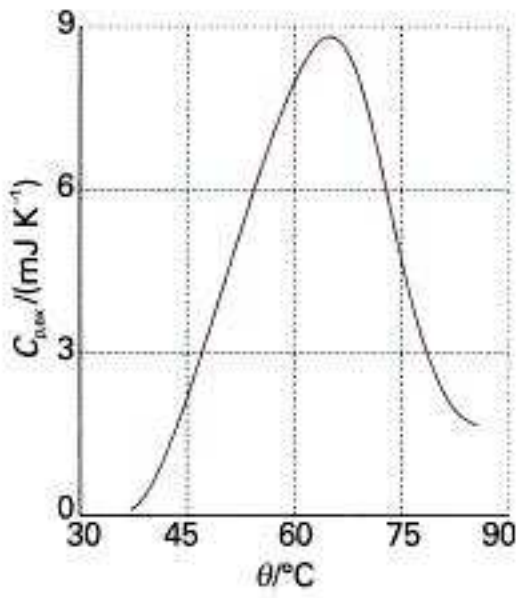


Fig. 2.16 Termograma para la proteína ubiquitina a pH = 2,45. La proteína retiene su estructura original hasta aproximadamente 45°C y luego sufre un cambio conformacional endotérmico. (Adaptado de B. Chowdhry and S. LeHarne, *J. Chem. Educ.* **74**, 236 (1997).)

Copyrighted material

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} \mathrm{d}T$$

donde T_1 y T_2 son, respectivamente, las temperaturas a las cuales el proceso comienza y termina. Esta relación muestra que el cambio de entalpia es el área bajo la curva del gráfico de $C_{p,ex}$ en función de T. Con el DSC se pueden determinar cambios de entalpía en muestras de masas tan pequeñas como 0,5 mg, lo cual significa una ventaja sobre los calorimetros de bomba o llama, que requieren varios gramos de material.

El escaneo diferencial se utiliza en la industria química para caracterizar polímeros y en el laboratorio de bioquímica para establecer la estabilidad de proteínas, ácidos nucleicos y membranas. Las moléculas grandes, como los polímeros sintéticos o biológicos poseen estructuras tridimensionales complejas debido a interacciones intra- e intermoleculares, como los puentes de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas (Capítulo 18). La ruptura de estas interacciones es un proceso endotérmico que puede ser estudiado con el DSC. Por ejemplo, el termograma muestra en la ilustración indicada que la proteína ubiquitina retiene su estructura natural hasta aproximadamente 45°C. A temperaturas mayores, la proteína sufre un cambio conformacional endotérmico que produce la pérdida de su estructura tridimensional. Los mismos principios también se aplican a los estudios de la integridad estructural y la estabilidad de polímeros sintéticos, como los plásticos.

2.6 Cambios adiabáticos

Ahora nos hallamos preparados para tratar los cambios que ocurren cuando un gas ideal se expande adiabáticamente. Se podría esperar una disminución en la temperatura: como se realiza trabajo pero no entra calor al sistema, la energía interna cae y, por ende, la temperatura del gas que trabaja también cae. En términos moleculares, la energía cinética de las moléculas cae cuando se realiza trabajo, de modo que su velocidad promedio disminuye así como su temperatura.

El cambio en la energía interna de un gas ideal cuando la temperatura y el volumen pasan desde T_i hasta T_f y desde V_i hasta V_f puede expresarse como la suma de esos pasos (Fig. 2.17). En el primer paso, sólo el volumen cambia y la temperatura se mantiene constante en su valor inicial. Sin embargo, como la energía interna de un gas ideal es independiente del volumen que ocupan las moléculas, el cambio global en la energía interna surge solo del segundo paso, el cambio en la temperatura a volumen constante. Teniendo en cuenta que la capacidad calorífica es independiente de la temperatura, este cambio es

$$\Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V \Delta T$$

Debido a que la expansión es adiabática, sabemos que $q = 0$; como $\Delta U = q + w$, se sigue que $\Delta U = w_{ad}$. El subíndice "ad" significa proceso adiabático. Así, igualando los dos valores que hemos obtenido para ΔU, obtenemos

$$w_{ad} = C_V \Delta T \tag{2.27}$$

En otras palabras, el trabajo efectuado durante la expansión adiabática de un gas ideal es proporcional a la diferencia de temperatura entre los estados inicial y final. Esto es exactamente lo que esperamos en el terreno molecular, porque la energía cinética media es proporcional a T y entonces se espera que un cambio en la energía interna que surge de la temperatura solamente, sea proporcional a ΔT. En *Información adicional 2.1* demostramos que las temperaturas inicial y final de un gas ideal que se somete a una expansión reversible adiabática (expansión reversible en un contenedor térmicamente aislado) puede calcularse a partir de

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} \tag{2.28a}^{\circ}_{\text{rev}}$$

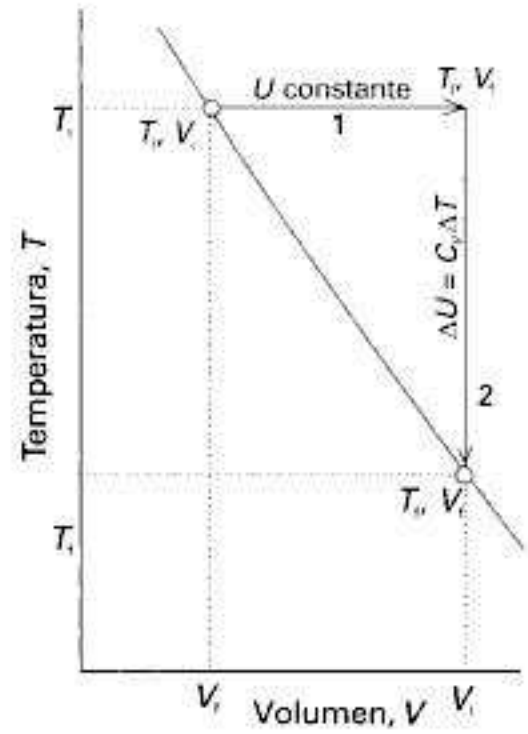


Fig. 2.17 Para obtener el cambio de estado desde cierta temperatura y volumen hasta otra temperatura y volumen, podemos considerar que el cambio total se realiza en dos pasos. En el primer paso, el sistema se expande a temperatura constante, no existe cambio en la energía interna si el sistema es un gas perfecto. En el segundo, la temperatura del sistema se reduce a volumen constante. El cambio total en la energía interna es la suma de los cambios en los dos pasos.

Copyrighted material

donde $c = C_{V,m}/R$, o de la expresión equivalente

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c \qquad (2.28b)^\circ_{rev}$$

Este resultado a menudo se presenta en la forma VT^c = constante.

Ejemplo 2.5 *Trabajo de expansión adiabática*

Considere la expansión adiabática reversible de 0,020 mol de Ar, inicialmente a 25 °C, desde 0,50 dm³ hasta 1,00 dm³. La capacidad calorífica molar del Ar a volumen constante es 12,48 J K^{-1} mol^{-1}, entonces $c = 1{,}501$. Por tanto, de la ec. 2.28a,

$$T_f = (298\ \text{K}) \times \left(\frac{0{,}50\ \text{dm}^3}{1{,}00\ \text{dm}^3}\right)^{1/1{,}501} = 188\ \text{K}$$

Se sigue que $\Delta T = -110$ K, y por tanto, de la ec. 2.27, que

$$w = \{(0{,}020\ \text{mol}) \times (12{,}48\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})\} \times (-110\ \text{K}) = -27\ \text{J}$$

Nótese que el cambio de temperatura es independiente de la cantidad de gas, pero el trabajo no lo es.

Autoevaluación 2.5 Calcule la temperatura final, el trabajo efectuado, y el cambio de energía interna cuando el amoníaco se utiliza en expansión adiabática reversible desde 0,50 dm³ hasta 2,00 dm³; la otra condición inicial es la misma.

[195 K, −56 J, −56 J]

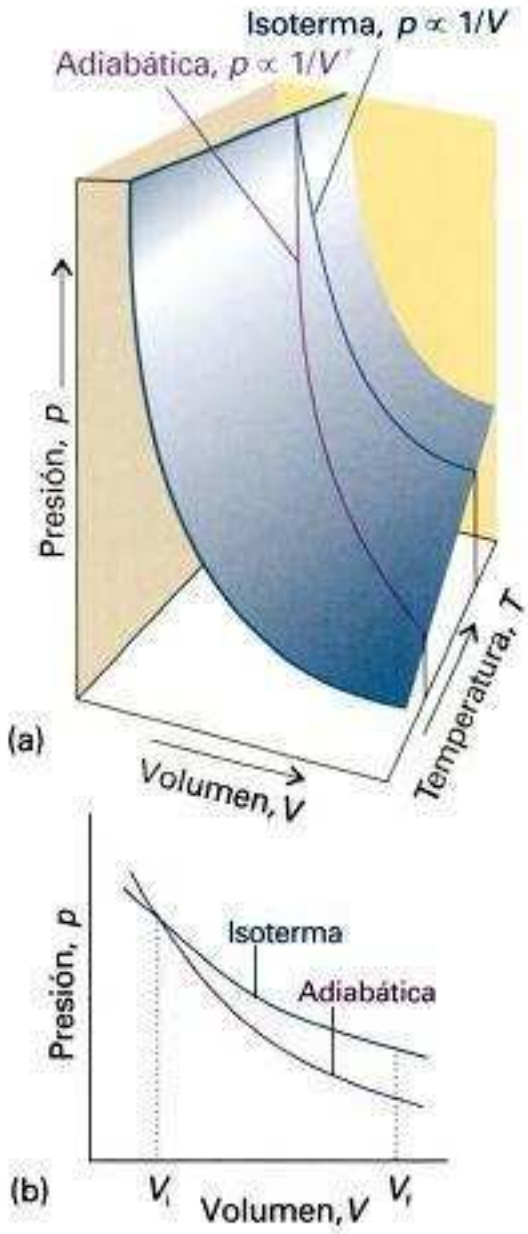


Fig. 2.18 La adiabática evidencia la variación de la presión con el volumen cuando un gas se expande adiabáticamente. (a) Adiabática para un gas ideal sometido a expansión reversible. (b) Nótese que la presión disminuye más rápidamente para una adiabática que para una isoterma porque la temperatura disminuye en la primera.

Exploración Explore cómo el parámetro γ afecta la dependencia de la presión con el volumen. ¿La dependencia presión-volumen se vuelve más fuerte o débil con el incremento del volumen?

También sabemos por *Información adicional 2.1* que la presión de un gas ideal que se somete a expansión adiabática reversible desde un volumen V_i hasta un volumen V_f se relaciona a su presión inicial por

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \qquad (2.29)^\circ_{rev}$$

donde $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$. Este resultado se resume en la fórmula pV^γ = constante. Para un gas ideal monoatómico, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ (véase *Ejemplo 2.3*), y de la ec. 2.26 $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$; entonces $\gamma = \frac{5}{3}$. Para un gas de moléculas poliatómicas no lineales (las cuales pueden rotar tanto como trasladarse), $C_{V,m} = 3R$, $\gamma = \frac{4}{3}$. Las curvas de presión en función del volumen para cambios adiabáticos son conocidas como **adiabáticas**; y una de estas curvas, para una vía reversible, se ilustra en la figura 2.18. Como $\gamma > 1$, las adiabáticas caen en forma más abrupta ($p \propto 1/V^\gamma$) que las correspondientes isotermas ($p \propto 1/V$). La razón física de la diferencia es que, en una expansión isotérmica, la energía fluye hacia el sistema como calor y mantiene la temperatura; como resultado, la presión no cae tanto como en la expansión adiabática.

Ejemplo 2.6 *El cambio de la presión que acompaña la expansión adiabática*

Cuando una muestra de argón (para el cual $\gamma = \frac{5}{3}$) a 100 kPa se expande reversible y adiabáticamente al doble de su volumen inicial, la presión final será

$$p_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^\gamma p_i = \left(\frac{1}{2}\right)^{5/3} \times (100\ \text{kPa}) = 32\ \text{kPa}$$

Para la duplicación isotérmica del volumen, la presión final será 50 kPa.

Copyrighted material

Termoquímica

El estudio de la energía transferida como calor durante el transcurso de las reacciones químicas se denomina **termoquímica**. La termoquímica es una rama de la termodinámica, porque un tanque de reacción y sus contenidos forman un sistema y las reacciones químicas producen intercambios de energía entre el sistema y su entorno. Así, podemos usar la calorimetría para medir la energía proporcionada o liberada como calor por la reacción y tomar q como el cambio en la energía interna (si la reacción ocurre a volumen constante) o el cambio en la entalpía (si la reacción ocurre a presión constante). Recíprocamente, si conocemos ΔU o ΔH para una reacción, podemos predecir la energía (transferida como calor) que la reacción puede producir.

Ya hemos remarcado que un proceso que libera energía calentando el entorno se clasifica como exotérmico y uno que absorbe energía enfriándolo, como endotérmico. Debido a que la liberación de energía que calienta el entorno significa la disminución en la entalpía de ese sistema (a presión constante), en el proceso exotérmico a presión constante el $\Delta H < 0$. Recíprocamente, como la absorción de energía por enfriamiento del entorno produce un incremento de la entalpía, el proceso endotérmico a presión constante tiene un $\Delta H > 0$.

2.7 Cambios en la entalpía estándar

Los cambios de entalpía son normalmente informados para procesos que tienen lugar bajo un grupo de condiciones estándar. La mayoría de nuestros análisis debe contemplar el **cambio de la entalpía estándar**, ΔH°, el cambio en la entalpía de un proceso en el cual las sustancias iniciales y finales se hallan en sus estados estándar:

El **estado estándar** de una sustancia a una temperatura específica es su forma pura a 1 bar.[5]

Por ejemplo, el estado estándar del etanol líquido a 298 K el etanol líquido puro a 298 K y 1 bar; el estado estándar del hierro sólido a 500 K es hierro puro a 500 K y 1 bar. El cambio en la entalpía estándar para una reacción o un proceso físico es la diferencia entre los productos en sus estados estándar y los reactivos en sus estados estándar, todos a la misma temperatura especificada.

Como un ejemplo de un cambio de entalpía estándar, la *entalpía estándar de vaporización*, $\Delta_{vap}H^\circ$, es el cambio de entalpía por mol cuando un líquido puro a 1 bar se vaporiza a gas a 1 bar, como en

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H^\circ(373\ K) = +40{,}66\ kJ\ mol^{-1}$$

Como surge de los ejemplos, las entalpías estándar pueden ser informadas para cualquier temperatura. Sin embargo, la temperatura convencional para informar datos termodinámicos es 298,15 K (correspondiente a 25,00 °C). A menos que se mencione otra cosa, todos los datos termodinámicos en este texto se referirán a esta temperatura convencional.

Nota sobre buenas prácticas La convención moderna adjunta como subíndice el nombre de la transición junto al símbolo Δ, como en $\Delta_{vap}H$. A pesar de ello, la convención antigua, ΔH_{vap}, todavía se usa ampliamente. La nueva convención es más lógica porque el subíndice se refiere al tipo de cambio, no a la magnitud física observada en relación con el cambio.

---

[5] La definición de estado estándar es más compleja para los gases reales (*Información adicional 3.2*) y las soluciones (Secciones 5.6 y 5.7).

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 2.3* Entalpías estándar de fusión y de vaporización a la temperatura de transición, $\Delta_{trans}H^\circ/(kJ\ mol^{-1})$

	T_f/K	Fusión	T_c/K	Vaporización
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C_6H_6	278,61	10,59	353,2	30,8
H_2O	273,15	6,008	373,15	40,656 (44,016 a 298 K)
He	3,5	0,021	4,22	0,084

* Se muestran más valores en la *Sección de datos.*

(a) Entalpías de cambios físicos

El cambio de entalpía estándar que acompaña un cambio de estado físico es llamado **entalpía estándar de transición** y se denota $\Delta_{trans}H^\circ$ (cuadro 2.3). La **entalpía estándar de vaporización**, $\Delta_{vap}H^\circ$, es un ejemplo. Otro es la **entalpía estándar de fusión**, $\Delta_{fus}H^\circ$, el cambio de entalpía estándar que acompaña la conversión de un sólido en un líquido, como en

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H^\circ(273\ K) = +6{,}01\ kJ\ mol^{-1}$$

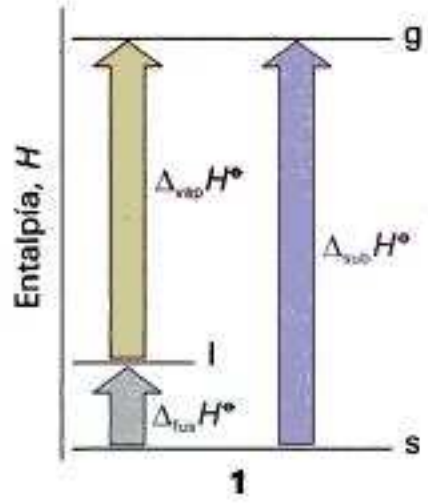
Algunas veces es conveniente conocer el cambio de entalpía estándar a la temperatura de transición, como en este caso, así como a la temperatura convencional.

Debido a que la entalpía es una función de estado, un cambio en la entalpía es independiente del camino entre los dos estados. Esta característica es de gran importancia en termoquímica, porque implica que se obtendrá el mismo valor de ΔH° siempre que el cambio ocurra entre los mismos estados inicial y final. Por ejemplo, podemos imaginar la conversión de un sólido a vapor tanto por sublimación (la conversión directa de sólido a vapor),

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{sub}H^\circ$$

como en dos pasos, primero fusión y luego vaporización del líquido resultante:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H^\circ$$
$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H^\circ$$
$$\text{en conjunto: } H_2O(s) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{fus}H^\circ + \Delta_{vap}H^\circ$$



1

Dado que el resultado general de la vía indirecta es el mismo que el de la vía directa, el cambio general de la entalpía es el mismo en cada caso (1), y podemos concluir que (para procesos que ocurren a la misma temperatura)

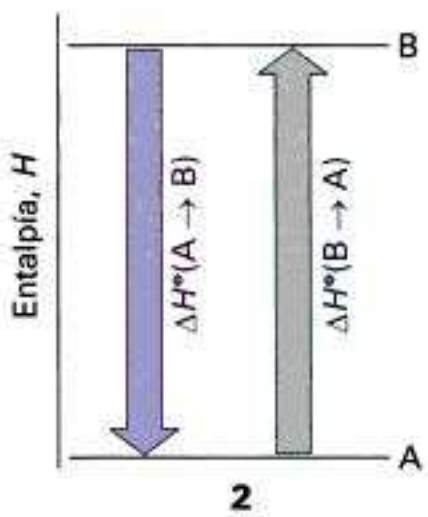
$$\Delta_{sub}H^\circ = \Delta_{fus}H^\circ + \Delta_{vap}H^\circ \tag{2.30}$$

Una conclusión inmediata es que, como todas las entalpías de fusión son positivas, la entalpía de sublimación de una sustancia es mayor que su entalpía de vaporización (a una temperatura dada).

Otra consecuencia de que H sea una función de estado es que los cambios de entalpía estándar de un proceso en una dirección y su proceso inverso sólo difieren en el signo (2):

$$\Delta H^\circ(A \rightarrow B) = -\Delta H^\circ(B \rightarrow A) \tag{2.31}$$

Por ejemplo, como la entalpía de vaporización del agua es +44 kJ mol^{-1} a 298 K, su entalpía de condensación a esta temperatura es –44 kJ mol^{-1}.



2

Copyrighted material

Cuadro 2.4 Entalpías de transición

Transición	Proceso	Símbolo*
Transición	Fase $\alpha \rightarrow$ fase β	$\Delta_{trans}H$
Fusión	$s \rightarrow l$	$\Delta_{fus}H$
Vaporización	$l \rightarrow g$	$\Delta_{vap}H$
Sublimación	$s \rightarrow g$	$\Delta_{sub}H$
Mezcla	Puro $\rightarrow$ mezcla	$\Delta_{mez}H$
Disolución	Soluto $\rightarrow$ solución	$\Delta_{disol}H$
Hidratación	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{hid}H$
Atomización	Especies(s, l, g) $\rightarrow$ átomos (g)	$\Delta_{at}H$
Ionización	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{ion}H$
Ganancia de electrones	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{gr}H$
Reacción	Reactivos $\rightarrow$ productos	$\Delta_{r}H$
Combustión	Compuestos(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_{c}H$
Formación	Elementos $\rightarrow$ compuesto	$\Delta_{f}H$
Activación	Reactivos $\rightarrow$ complejo activado	$\Delta^{\ddagger}H$

* Recomendaciones de IUPAC. En el uso común, el subíndice transición suele estar referido a ΔH, como en ΔH_{trans}.

Los diferentes tipos de entalpías encontradas en termoquímica se hallan resumidos en el cuadro 2.4. Las hallaremos nuevamente en varios sitios a través del texto.

(b) Entalpías de cambios químicos

Ahora consideramos los cambios de entalpía que acompañan a las reacciones químicas. Existen dos formas de informar estos cambios de entalpía. Una es escribir la **ecuación termoquímica**, una combinación de una ecuación química y el correspondiente cambio en la entalpía estándar:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^{\circ} = -890\ kJ$$

ΔH° es el cambio en la entalpía cuando los reactivos en sus estados estándar cambian a productos en sus estados estándar:

Reactivos en sus estados estándar, puros y separados
$\rightarrow$ productos en sus estados estándar, puros y separados

Excepto en el caso de reacciones iónicas en solución, los cambios de entalpía que acompañan la mezcla y separación son insignificantes en comparación con la contribución de la reacción misma. Para la combustión del metano, el valor estándar se refiere a la reacción en la cual 1 mol CH_4 en la forma de gas metano puro a 1 bar reacciona completamente con 2 moles de O_2 en la forma de oxígeno gaseoso puro para producir 1 mol de CO_2 como dióxido de carbono puro a 1 bar y 2 moles de H_2O como agua líquida pura a 1 bar; el valor numérico consignado al lado de la ecuación química es para la reacción a 298 K.

En la otra forma, escribimos la ecuación química y luego informamos la **entalpía estándar de reacción**, $\Delta_r H^{\circ}$. Así, para la reacción de combustión, escribimos

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta_r H^{\circ} = -890\ kJ\ mol^{-1}$$

Para la reacción

$$2\,A + B \rightarrow 3\,C + D$$

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 2.5* Entalpías estándar de formación y combustión de compuestos orgánicos a 298 K

	$\Delta_f H^\circ$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_c H^\circ$/(kJ mol^{-1})
Benceno, $C_6H_6(l)$	+49,0	−3 268
Etano, $C_2H_6(g)$	−84,7	−1 560
Glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$	−1 274	−2 808
Metano, $CH_4(g)$	−74,8	−890
Metanol, $CH_3OH(l)$	−238,7	−721

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*.

la entalpía estándar de reacción es

$$\Delta_r H^\circ = \{3H_m^\circ(C) + H_m^\circ(D)\} - \{2H_m^\circ(A) + H_m^\circ(B)\}$$

donde $H_m^\circ(J)$ es la entalpía molar estándar de la especie J a la temperatura de interés. Nótese que $\Delta_r H^\circ$ es "por mol" porque en esta expresión solo aparecen entalpías molares. Interpretamos el "por mol" notando los coeficientes estequiométricos en la ecuación química. En este caso "por mol" en $\Delta_r H^\circ$ significa "por dos moles de A", "por mol de B", "por 3 moles de C", o "por mol de D". En general,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{Reactivos}} \nu H_m^\circ \qquad (2.32)$$

donde en cada caso las entalpías molares estándar de las especies están multiplicadas por sus coeficientes estequiométricos, ν.[6]

Algunas entalpías estándar de reacción poseen nombres especiales y un significado especial. Por ejemplo, la **entalpía estándar de combustión**, $\Delta_c H^\circ$, es la entalpía estándar de reacción para la oxidación completa de un compuesto orgánico a CO_2 gas y H_2O líquida si el compuesto contiene C, H, y O, y a N_2 gas si N también se halla presente. Un ejemplo es la combustión de glucosa:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta_c H^\circ = -2\,808\ \text{kJ mol}^{-1}$$

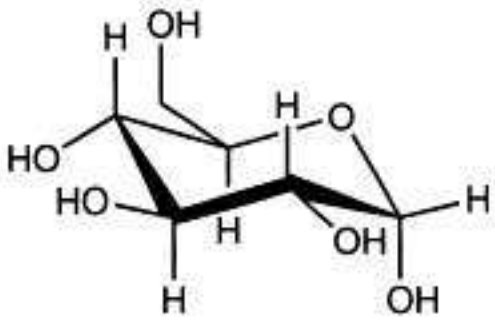
El valor citado muestra que se liberan 2 808 kJ de calor cuando 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ se quema en condiciones estándar (a 298 K). Algunos valores adicionales se hallan en el cuadro 2.5.

IMPACTO EN LA BIOLOGÍA

I2.2 Alimentos y reserva de energía

Las propiedades termodinámicas de los combustibles del cuadro 2.6 y los alimentos se estudian comúnmente en términos de su *entalpía específica*, la entalpía de combustión por gramo de material. Así, si la entalpía estándar de combustión es $\Delta_c H^\circ$ y la masa molar del compuesto es M, luego la entalpía específica es $\Delta_c H^\circ/M$. El cuadro 2.6 enumera las entalpías específicas de varios combustibles.

Un hombre típico de 18-20 años requiere un ingreso diario de aproximadamente 12 MJ; una mujer de la misma edad necesita aproximadamente 9 MJ. Si la ingesta se halla en la forma de glucosa únicamente (3; la glucosa tiene una entalpía específica de 16 kJ g^{-1}), se requerirá el consumo de 750 g de glucosa para un hombre y 560 g para una mujer. De hecho, los hidratos de carbono digeribles tienen una entalpía específica levemente más alta (17 kJ g^{-1}) que la glucosa, de modo que la dieta de hidratos de car-



3

[6] En ésta y en expresiones similares, todos los coeficientes estequiométricos son positivos. Una forma más detallada de escribir la ec. 2.32, se estudia en la Sección 7.2.

Copyrighted material

Cuadro 2.6 Propiedades termoquímica de algunos combustibles

Combustible	Ecuación	$\Delta_c H^\circ$/ (kJ mol^{-1})	Entalpía específica/ (kJ g^{-1})	Densidad de entalpía/ (kJ dm^{-3})
Hidrógeno	$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	−286	142	13
Metano	$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$	−890	55	40
Octano	$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2} O_2(g) \rightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(l)$	−5 471	48	$3{,}8 \times 10^4$
Metanol	$CH_3OH(l) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$	−726	23	$1{,}118 \times 10^4$

bono es levemente menos desalentadora que una dieta de glucosa pura, y es más apropiada en forma de fibra, la celulosa indigerible que ayuda al tránsito de los productos de la digestión a lo largo del intestino.

La entalpía específica de las grasas, las cuales son largas cadenas de ésteres como la triestearina (grasa de bife), es mucho mayor que la de los hidratos de carbono, en aproximadamente 38 kJ g^{-1}, levemente menor que el valor de los aceites hidrocarbonados utilizados como combustibles (48 kJ g^{-1}). Las grasas suelen utilizarse como reserva de energía, y se emplean solamente cuando los compuestos más rápidamente accesibles, los hidratos de carbono, no aportan lo suficiente. En las especies árticas, la grasa acumulada actúa como una capa de aislamiento; en las especies desérticas (como el camello), la grasa es también una fuente de agua, uno de sus productos de oxidación.

Las proteínas también son utilizadas como fuente de energía, pero sus componentes, los aminoácidos, son demasiado valiosos para derrocharse de esa forma y, en su lugar, son utilizados para construir otras proteínas. Cuando las proteínas se oxidan (a urea, $CO(NH_2)_2$), la densidad de entalpía equivalente es comparable a aquella de los hidratos de carbono.

El calor liberado por la oxidación de los alimentos debe ser disipado para mantener la temperatura del cuerpo dentro de sus valores habituales de 35,6–37,8°C. Una variedad de mecanismos contribuye a este aspecto de la homeostasis, la capacidad de un organismo de neutralizar los cambios ambientales con respuestas fisiológicas. La uniformidad de la temperatura en todo el cuerpo se mantiene por el flujo de sangre. Cuando el calor debe ser disipado rápidamente, la sangre caliente aumenta el flujo a través de los capilares de la piel, produciendo así enrojecimiento. La radiación es una forma de disipar el calor; otra es la evaporación de agua. La evaporación consume aproximadamente 2,4 kJ por gramo de agua transpirada. Cuando el ejercicio vigoroso produce transpiración (por efecto de los reguladores de calor sobre el hipotálamo), 1-2 dm^3 de agua de transpiración puede ser producida por hora, equivaliendo a una pérdida de calor de 2,4–5,0 MJ h^{-1}.

(c) La ley de Hess

La entalpía estándar de reacciones individuales se pueden combinar para obtener la entalpía de otra reacción. Esta aplicación de la primera ley se llama **ley de Hess**:

> La entalpía estándar de una reacción completa es la suma de las entalpías estándar de las reacciones individuales en las cuales puede dividirse la reacción.

Los pasos individuales no necesitan ser realizables en la práctica: pueden ser reacciones hipotéticas; el único requerimiento es el equilibrio de sus ecuaciones químicas. La base termodinámica de la ley es la independencia del camino para llegar al valor de $\Delta_r H^\circ$ y la posibilidad de tomar los reactivos específicos, pasar a través de cualquier (posiblemente hipotético) conjunto de reacciones hacia los productos especificados, y obtener en conjunto el mismo cambio de entalpía. La importancia de la ley de Hess

Copyrighted material

es que la información sobre una reacción de interés, de difícil determinación directa, puede obtenerse a partir de datos de otras reacciones.

Ejemplo desarrollado 2.5 *Aplicación de la ley de Hess*

La entalpía estándar de reacción para la hidrogenación del propeno,

$$CH_2{=}CHCH_3(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3(g)$$

es $-124\ kJ\ mol^{-1}$. La entalpía estándar de reacción para la combustión del propano,

$$CH_3CH_2CH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

es $-2\ 220\ kJ\ mol^{-1}$. Calcule la entalpía estándar de combustión del propeno.

Método La habilidad a adquirir es la capacidad de ensamblar una ecuación termoquímica dada a partir de otras. Sumar o restar las ecuaciones dadas junto con otras necesarias para reproducir la reacción requerida. Luego sumar o restar las entalpías de reacción en la misma forma. Datos adicionales se hallan en el cuadro 2.5.

Respuesta La reacción de combustión que necesitamos es

$$C_3H_6(g) + \tfrac{9}{2}\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

Esta reacción puede ser recreada a partir de la siguiente suma:

	$\Delta_r H^\circ/(kJ\ mol^{-1})$
$C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$	−124
$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$	−2 220
$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g)$	+286
$C_3H_6(g) + \tfrac{9}{2}\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$	−2 058

Autoevaluación 2.6 Calcule la entalpía estándar de hidrogenación del benceno a partir de su entalpía de combustión y la entalpía de combustión del ciclohexano. [$-205\ kJ\ mol^{-1}$]

Cuadro sinóptico 2.7* Entalpías estándar de formación de compuestos inorgánicos a 298 K

	$\Delta_f H^\circ/(kJ\ mol^{-1})$
$H_2O(l)$	−285,83
$H_2O(g)$	−187,78
$NH_3(g)$	−46,11
$N_2H_4(l)$	+50,63
$NO_2(g)$	33,18
$N_2O_4(g)$	+9,16
$NaCl(s)$	−411,15
$KCl(s)$	−436,75

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*.

2.8 Entalpías estándar de formación

La **entalpía estándar de formación**, $\Delta_f H^\circ$, de una sustancia es la entalpía estándar de formación del compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia. El **estado de referencia** de un elemento es el estado más estable a la temperatura especificada y 1 bar. Por ejemplo, a 298 K el estado de referencia del nitrógeno es el gas de moléculas de N_2, del mercurio es el mercurio líquido, del carbón es el grafito y la del estaño es la forma blanca (metálica). Existe una excepción a esta regla general de estados de referencia: se acepta que el estado de referencia del fósforo es el fósforo blanco, a pesar de que esta forma alotrópica no es la forma más estable sino simplemente la más reproducible del elemento. Las entalpías estándar de formación se hallan expresadas como entalpías por mol de moléculas o fórmulas unitarias del compuesto (para sustancias iónicas). La entalpía estándar de formación del benceno líquido a 298 K, por ejemplo, se refiere a la reacción

$$6\ C(s, \text{grafito}) + 3\ H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$$

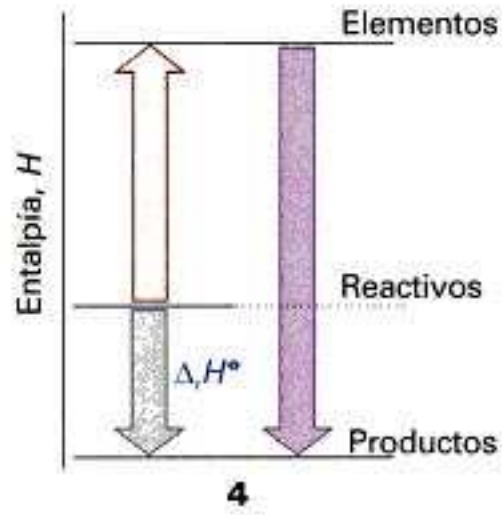
y es $+49{,}0\ kJ\ mol^{-1}$. Las entalpías estándar de formación de los elementos en sus estados de referencia son cero a cualquier temperatura porque son las entalpías de las reacciones "nulas" como $N_2(g) \rightarrow N_2(g)$. Algunas entalpías de formación se hallan enumeradas en los cuadros 2.5 y 2.7.

Copyrighted material

La entalpía estándar de formación de iones en solución plantea un problema especial porque es imposible preparar una solución de cationes solos o aniones solos. Este problema se resolvió definiendo que un ión, convencionalmente el ión hidrógeno, tiene entalpía estándar de formación cero a todas las temperaturas.

$$\Delta_f H^\circ(H^+, aq) = 0 \qquad [2.33]$$

Así, si la entalpía estándar de formación de HBr(aq) resultara ser $-122\ kJ\ mol^{-1}$, todo este valor es atribuido a la formación de $Br^-(aq)$, y se escribe $\Delta_f H^\circ(Br^-, aq) = -122\ kJ\ mol^{-1}$. Este valor puede entonces combinarse con, por ejemplo, la entalpía de formación de AgBr(aq) para determinar el valor de $\Delta_f H^\circ(Ag^+, aq)$, etc. En esencia, esta definición desplaza los valores reales de las entalpías de formación de iones en una cantidad fija, la cual es elegida de manera tal que el valor estándar de uno de ellos, $H^+(aq)$, tenga valor cero.



4

(a) La entalpía de reacción en términos de la entalpía de formación

Conceptualmente, podemos considerar que una reacción tiene lugar mediante la descomposición de los reactivos en sus elementos y luego la transformación de estos elementos en productos. El valor de $\Delta_r H^\circ$ para la reacción completa es la suma de esas entalpías de "descomposición" y de formación. Como la "descomposición" es la inversa de la formación, la entalpía de un paso de descomposición es el negativo de la entalpía de formación (4). En consecuencia, en las entalpías de formación de las sustancias tenemos suficiente información para calcular la entalpía de cualquier reacción utilizando

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Reactivos}} \nu \Delta_f H^\circ \qquad (2.34)$$

donde en cada caso las entalpías de formación de las especies que intervienen están multiplicadas por sus coeficientes estequiométricos.

Ejemplo 2.7 *Aplicación de las entalpías estándar de formación*

La entalpía estándar de reacción de $2\ HN_3(l) + 2\ NO(g) \rightarrow H_2O_2(l) + 4\ N_2(g)$ se calcula como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \{\Delta_f H^\circ(H_2O_2,l) + 4\Delta_f H^\circ(N_2,g)\} - \{2\Delta_f H^\circ(HN_3,l) + 2\Delta_f H^\circ(NO,g)\} \\ &= \{-187{,}78 + 4(0)\}\ kJ\ mol^{-1} - \{2(264{,}0) + 2(90{,}25)\}\ kJ\ mol^{-1} \\ &= -896{,}3\ kJ\ mol^{-1}\end{aligned}$$

(b) Entalpías de formación y modelado molecular

Hemos visto cómo determinar la entalpía estándar de reacción mediante combinación de las entalpías estándar de formación. La pregunta que surge es si se pueden determinar las entalpías estándar de formación a partir del conocimiento de la constitución química de las especies. La breve respuesta es que no existe un camino termodinámicamente exacto para expresar las entalpías de formación en términos de las contribuciones de átomos individuales y enlaces. En el pasado, los procedimientos aproximados se basaban en **entalpías medias de enlace**, $\Delta H(A–B)$, el cambio de entalpía promedio asociado con la ruptura de un enlace específico A–B.

$$A{-}B(g) \rightarrow A(g) + B(g) \qquad \Delta H(A{-}B)$$

Copyrighted material

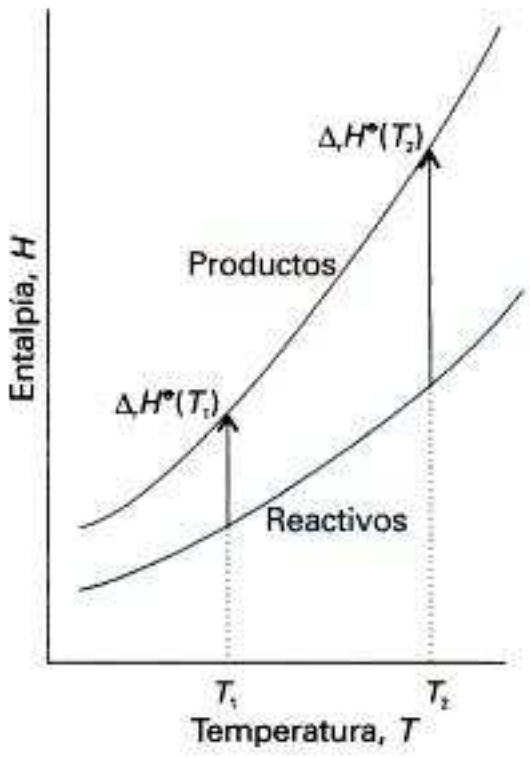


Fig. 2.19 Una ilustración del contenido de la ley de Kirchhoff. Cuando la temperatura se incrementa, las entalpías de los productos y los reactivos se incrementan, pero pueden hacerlo en diferentes grados. En cada caso, el cambio en la entalpía depende de las capacidades caloríficas de las sustancias. El cambio en la entalpía de reacción refleja la diferencia en los cambios de las entalpías.

Sin embargo, este procedimiento es visiblemente menos confiable, en parte debido a que ΔH(A–B) son valores promedio para una serie de compuestos relacionados. El acercamiento no distingue entre isómeros geométricos, donde pueden estar presentes los mismos átomos y enlaces pero experimentalmente las entalpías de formación pueden ser significativamente diferentes.

El modelado molecular asistido por computadora ha desplazado ampliamente este acercamiento más primitivo. Los programas de computación comerciales utilizan los principios desarrollados en el Capítulo 11 para calcular la entalpía estándar de formación de una molécula dibujada en la pantalla de la computadora. Estas técnicas pueden aplicarse a diferentes conformaciones de la misma molécula. En el caso del metilciclohexano, por ejemplo, la diferencia de energía conformacional calculada varía desde 5,9 hasta 7,9 kJ mol^{-1}, y es el confórmero ecuatorial el que posee la menor entalpía estándar de formación. Estas estimaciones se comparan favorablemente con el valor experimental de 7,5 kJ mol^{-1}. Sin embargo, es relativamente rara la buena concordancia entre valores calculados y experimentales. Los métodos por computadora casi siempre predicen correctamente que confórmero es más estable, pero no siempre predicen la magnitud correcta de la diferencia de energía conformacional.

2.9 La dependencia de la entalpía de reacción respecto de la temperatura

La entalpía estándar de muchas reacciones importantes ha sido medida a diferentes temperaturas. Sin embargo, en ausencia de esta información, la entalpía estándar de reacción a diferentes temperaturas puede calcularse a partir de las capacidades caloríficas y la entalpía de reacción a alguna otra temperatura (Fig. 2.19). En muchos casos, los datos de la capacidad calorífica son más precisos que los de la entalpía de reacción; entonces, teniendo en cuenta que esta información se halla disponible, el procedimiento que se describirá es más preciso que una medida directa de una entalpía de reacción a una temperatura elevada.

Se deduce a partir de ec. 2.23a que, cuando una sustancia es calentada desde T_1 a T_2, su entalpía cambia desde $H(T_1)$ a

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T \tag{2.35}$$

(Hemos asumido que en el intervalo de temperaturas de interés no ocurre cambio de fase.) Como esta ecuación se aplica a cada sustancia en la reacción, la entalpía estándar de reacción cambia desde $\Delta_r H^\circ(T_1)$ hasta

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ \mathrm{d}T \tag{2.36}$$

donde $\Delta_r C_p^\circ$ es la diferencia de la capacidad calorífica molar de los productos y los reactivos en condiciones estándar, ponderadas por los coeficientes estequiométricos que aparecen en la ecuación química:

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu C_{p,\mathrm{m}}^\circ - \sum_{\text{Reactivos}} \nu C_{p,\mathrm{m}}^\circ \tag{2.37}$$

La ecuación 2.36 es conocida como la **ley de Kirchhoff**. Si se asume que $\Delta_r C_p$ es independiente de la temperatura, al menos sobre intervalos razonablemente limitados, se logra normalmente una buena aproximación, como se ilustra en el siguiente ejemplo. A pesar de que las capacidades caloríficas individuales pueden variar, la diferencia varía menos significativamente. En algunos casos, la dependencia de la capacidad calorífica respecto de la temperatura se tiene en cuenta usando la ec. 2.25.

Copyrighted material

Ejemplo desarrollado 2.6 *Aplicación de la ley de Kirchhoff*

La entalpía estándar de formación del H_2O gaseosa a 298 K es –241,82 kJ mol^{-1}. Estime su valor a 100°C dados los siguientes valores de las capacidades caloríficas molares a presión constante: $H_2O(g)$: 33,58 J K^{-1} mol^{-1}; $H_2(g)$: 28,84 J K^{-1} mol^{-1}; $O_2(g)$: 29,37 J K^{-1} mol^{-1}. Asuma que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

Método Cuando ΔC_p° es independiente de la temperatura en el intervalo de T_1 a T_2, la integral en la ec. 2.36 es $(T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\circ$. Entonces,

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\circ$$

Luego escriba la ecuación química, identifique los coeficientes estequiométricos y calcule $\Delta_r C_p^\circ$ a partir de los datos.

Respuesta La reacción es $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, entonces

$$\Delta_r C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(H_2O, g) - \{C_{p,m}^\circ(H_2, g) + \tfrac{1}{2}C_{p,m}^\circ(O_2, g)\} = -9{,}94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Por lo tanto,

$$\Delta_f H^\circ(373 \text{ K}) = -241{,}82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9{,}94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -242{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Autoevaluación 2.7 Estime la entalpía estándar de formación del ciclohexeno a 400 K a partir de los datos del cuadro 2.5. [–163 kJ mol^{-1}]

Funciones de estado y diferenciales exactas

Hemos visto en la Sección 2.2 que una "función de estado" es una propiedad independiente de cómo la muestra se prepara. En general, tales propiedades son funciones de variables que definen el estado actual del sistema, tales como presión y la temperatura. La energía interna y la entalpía son ejemplos de funciones de estado, porque ellas dependen del estado actual del sistema y son independientes de su historia previa. Los procesos que describen la preparación del estado son llamados **funciones del camino**. Ejemplos de funciones del camino son el trabajo y el calentamiento que se efectúan cuando se prepara un estado. No nos referimos a un sistema en un estado particular como poseedor de trabajo o calor. En cada caso, la energía transferida como trabajo o calor se relaciona con la trayectoria recorrida entre los estados, no al estado actual en sí mismo.

Podemos utilizar las propiedades matemáticas de las funciones de estado para obtener conclusiones transcendentes sobre las relaciones entre las propiedades físicas y establecer conexiones a veces completamente inesperadas. La importancia práctica de estos resultados es que podemos combinar mediciones de diferentes propiedades para obtener el valor de la propiedad que buscamos.

2.10 Diferenciales exactas e inexactas

Considérese un sistema sometido a los cambios ilustrados en la figura 2.20. El estado inicial del sistema es i y en este estado la energía interna es U_i. El sistema realiza trabajo al expandirse adiabáticamente hasta el estado f. En este estado el sistema posee una energía interna U_f y el trabajo efectuado en el sistema cuando éste cambia a lo largo de la trayectoria o vía 1 desde i hasta f es w. Préstese atención al uso del lenguaje: U es una propiedad de estado; w es una propiedad del camino. Ahora considérese otro proceso, la vía 2, en la cual los estados inicial y final son los mismos que los de la vía 1, pero en el

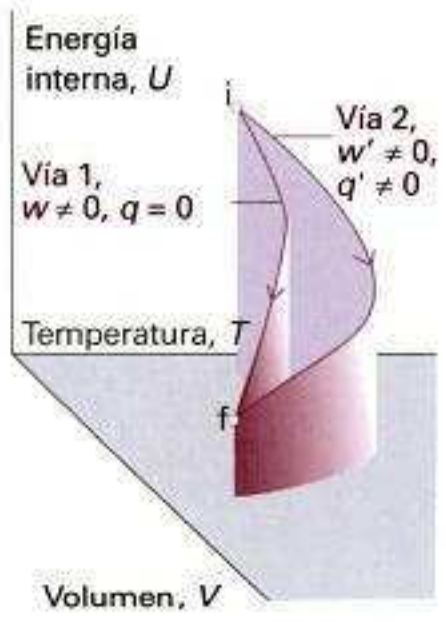


Fig. 2.20 Cuando el volumen y la temperatura de un sistema cambian, la energía interna cambia. Los caminos adiabático y no adiabático se representan en la vía 1 y la vía 2, respectivamente: ellos corresponden a diferentes valores de q y w, pero al mismo valor de ΔU.

Copyrighted material

cual la expansión no es adiabática. La energía interna de ambos estados, el inicial y el final, es la misma que antes (porque U es una función de estado). Sin embargo, en la segunda vía una energía q' entra al sistema como calor y el trabajo w' no es el mismo que w. El trabajo y el calor son funciones que dependen del camino recorrido. En términos de la analogía con el alpinismo de la Sección 2.2, el cambio en la altitud (una función de estado) es independiente del camino, pero la distancia viajada (una función del camino) depende del camino tomado entre los dos puntos finales fijos.

Si un sistema es sometido a cambios según un camino (p. ej., calentándolo), U cambia desde U_i hasta U_f y el cambio total es la suma (integral) de todos los cambios infinitesimales a lo largo de ese camino:

$$\Delta U = \int_i^f \mathrm{d}U \tag{2.38}$$

El valor de ΔU depende de los estados inicial y final del sistema pero es independiente del camino entre ellos. Esta independencia del camino de la integral se expresa diciendo que $\mathrm{d}U$ es una diferencial exacta. En general, una **diferencial exacta** es una cantidad infinitesimal que, cuando se integra, da un resultado independiente del camino entre los estados inicial y final.

Cuando un sistema es calentado, la energía total transferida como calor es la suma de todas las contribuciones individuales en cada punto del camino:

$$q = \int_{i,\,\text{camino}}^{f} \mathrm{d}q \tag{2.39}$$

Nótese la diferencia entre esta ecuación y la ec. 2.38. Primero, no escribimos Δq, porque q no es una función de estado y la energía proporcionada como calor no se puede expresar como $q_f - q_i$. Segundo, debemos especificar el camino de integración porque q depende de la trayectoria seleccionada (p. ej., una vía adiabática tiene $q = 0$, donde una vía no adiabática entre los dos mismos estados tendrá $q \neq 0$). Esta dependencia del camino se expresa diciendo que $\mathrm{d}q$ es una diferencial inexacta. En general, una **diferencial inexacta** es una cantidad infinitesimal que, cuando se integra, da un resultado que depende del camino entre los estados inicial y final. A menudo $\mathrm{d}q$ se escribe $đq$ para enfatizar que es inexacto y requiere la especificación del camino.

El trabajo efectuado sobre un sistema para cambiarlo desde un estado al otro depende del camino entre los dos estados especificados; por ejemplo, en general el trabajo es diferente si el cambio tiene lugar adiabáticamente o no adiabáticamente. Por lo tanto $\mathrm{d}w$ es una diferencial inexacta. Es a menudo escrito $đw$.

Ejemplo desarrollado 2.7 *Cálculo de trabajo, calor y energía interna*

Considere un gas ideal dentro de un cilindro ajustado con un émbolo. Suponga que el estado inicial es T, V_i y el estado final T, V_f. El cambio de estado puede ocurrir de muchas maneras, de las cuales las dos más simples son las siguientes: vía 1, en la cual la expansión es libre contra presión externa cero; vía 2, en la cual la expansión es reversible e isotérmica. Calcule w, q y ΔU para cada proceso.

Método Para hallar un punto de partida para un cálculo en termodinámica, es generalmente buena idea retornar a los principios básicos y buscar un modo de expresar la magnitud que nos piden calcular en términos de otras magnitudes de cálculo más sencillo. Hemos visto en *Interpretación molecular 2.2* que la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura y es independiente del volumen que sus moléculas ocupan, por lo que para cualquier cambio isotérmico, $\Delta U = 0$. También sabemos que en general $\Delta U = q + w$. El problema es saber si se es capaz de combinar las dos expresiones. En este capítulo se han derivado diver-

Copyrighted material

sas expresiones para el trabajo efectuado en una variedad de procesos, y aquí necesitamos seleccionar las apropiadas.

Respuesta Como $\Delta U = 0$ en ambas vías y $\Delta U = q + w$, en cada caso $q = -w$. El trabajo de expansión libre es cero (Sección 2.3b); entonces, en la vía 1, $w = 0$ y $q = 0$. Para la vía 2, el trabajo está dado por la ec. 2.11, entonces $w = -nRT\ln(V_f/V_i)$ y consecuentemente $q = nRT\ln(V_f/V_i)$. Estos resultados son consecuencia de la independencia de U, una función de estado, y la dependencia de q y w, funciones de trayectoria, respeto del camino recorrido.

Autoevaluación 2.8 Calcule el valor de q, w y ΔU para una expansión isotérmica irreversible de un gas ideal contra una presión externa constante distinta de cero.

$[q = p_{ex}\Delta V, w = -p_{ex}\Delta V, \Delta U = 0]$

2.11 Cambios en la energía interna

Comenzamos a desplegar las consecuencias de que dU sea una diferencial exacta explorando un sistema cerrado de composición constante (el único tipo de sistema considerado en el resto de este capítulo). La energía interna U puede ser considerada como una función de V, T y p, pero, al ser una ecuación de estado, si se establecen los valores de dos de las variables queda determinado el valor de la tercera. Por consiguiente, es posible escribir U en términos de sólo dos variables independientes: V y T, p y T, o p y V. La expresión de U como una función del volumen y la temperatura es el propósito de la discusión actual.

(a) Consideraciones generales

Cuando V cambia a $V + dV$ a temperatura constante, U cambia a

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

El coeficiente $(\partial U/\partial V)_T$, la pendiente del gráfico de U en función de V a temperatura constante, es la derivada parcial de U con respecto a V (Fig. 2.21). Si, en cambio, T cambia a $T + dT$ a volumen constante (Fig. 2.22), la energía interna cambia a

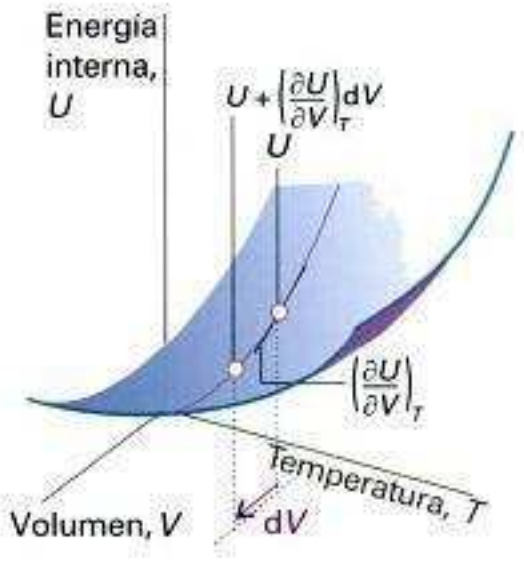


Fig. 2.21 La derivada parcial $(\partial U/\partial V)_T$ es la pendiente de U con respecto a V a temperatura T constante.

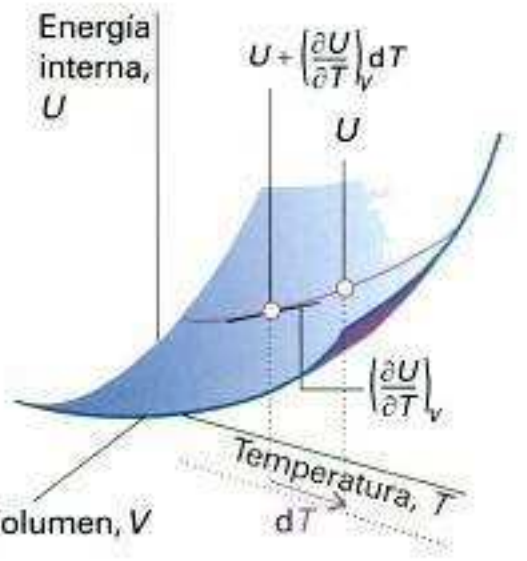


Fig. 2.22 La derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$ es la pendiente de U con respecto a T a volumen V constante.

Copyrighted material

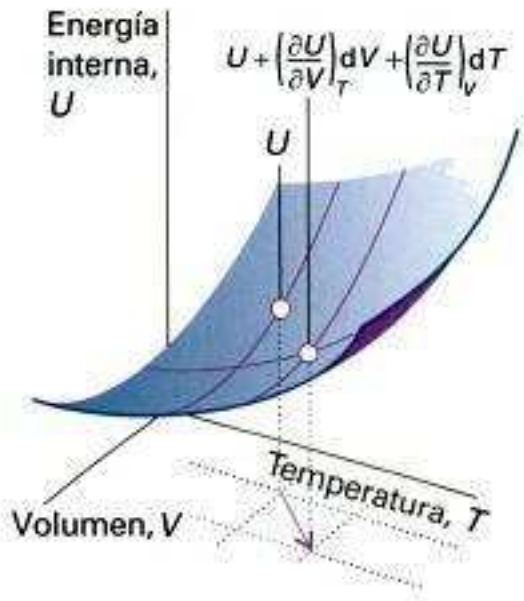


Fig. 2.23 Un cambio total en U, que se denota dU, surge cuando a ambos V y T se les permite cambiar. Si los cambios infinitesimales de segundo orden se ignoran, el cambio total es la suma de los cambios para cada variable separadamente.

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Ahora supongamos que ambos V y T cambian infinitesimalmente (Fig. 2.23). La nueva energía interna, despreciando los infinitésimos de segundo orden (aquellos proporcionales a $dVdT$), es la suma de los cambios que surgen de cada uno de los incrementos:

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Como resultado de cambios infinitesimales en las condiciones, la energía interna U' difiere de U en la cantidad infinitesimal dU, entonces escribimos $U' = U + dU$. Entonces, a partir de la última ecuación obtenemos el muy importante resultado

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (2.40)$$

La interpretación de esta ecuación es que, en un sistema cerrado de composición constante, cualquier cambio infinitesimal en la energía interna es proporcional a los cambios infinitesimales de volumen y temperatura, y los coeficientes de proporcionalidad son las dos derivadas parciales.

En muchos casos las derivadas parciales tienen una interpretación física directa, y la termodinámica se vuelve sin forma y difícil sólo cuando esta interpretación no se mantiene a la vista. En el presente caso, ya hemos hallado $(\partial U/\partial T)_V$ en la ec. 2.15, donde vimos que es la capacidad calorífica a volumen constante, C_V. El otro coeficiente, $(\partial U/\partial V)_T$, juega un papel principal en la termodinámica porque es una medida de la variación de la energía interna de una sustancia de acuerdo a cómo cambia su volumen a temperatura constante (Fig. 2.24). Se simboliza π_T y, como posee las mismas dimensiones que la presión, lo llamamos la **presión interna**:

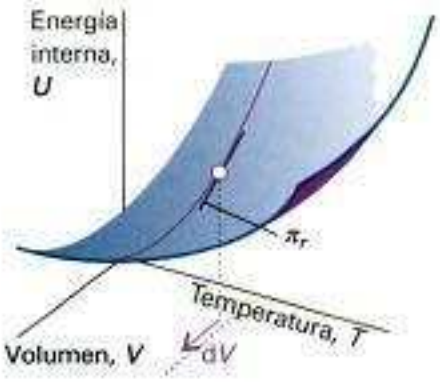


Fig. 2.24 La presión interna, π_T, es la pendiente de U con respecto a V a temperatura T constante.

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad [2.41]$$

En términos de la notación C_v y π_T, la ec. 2.40 puede ahora escribirse

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \qquad (2.42)$$

(b) El experimento de Joule

Cuando no existen interacciones entre las moléculas, la energía interna es independiente de su separación y por ende del volumen de la muestra (véase *Interpretación molecular 2.2*). Así, para un gas ideal podemos escribir $\pi_T = 0$. El enunciado $\pi_T = 0$ (esto es, la energía interna es independiente del volumen ocupado por la muestra) puede considerarse como la definición de un gas ideal, porque más tarde veremos que implica la ecuación de estado $pV = nRT$. Si la energía interna aumenta ($dU > 0$) a medida que el volumen de la muestra se expande isotérmicamente ($dV > 0$), como cuando existen fuerzas atractivas entre las partículas, el gráfico de energía interna en función del volumen es creciente y $\pi_T > 0$ (Fig. 2.25).

James Joule pensó que podría medir π_T observando el cambio en la temperatura de un gas cuando se expande en el vacío. Utilizó dos tanques de metal inmersos en un baño de agua (Fig. 2.26). Uno fue llenado con aire a aproximadamente 22 atm y en el otro se hizo vacío. Luego trató de medir el cambio en la temperatura del agua del baño cuando una llave de paso se abría y el aire se expandía en el vacío. Joule no observó cambios en la temperatura.

Copyrighted material

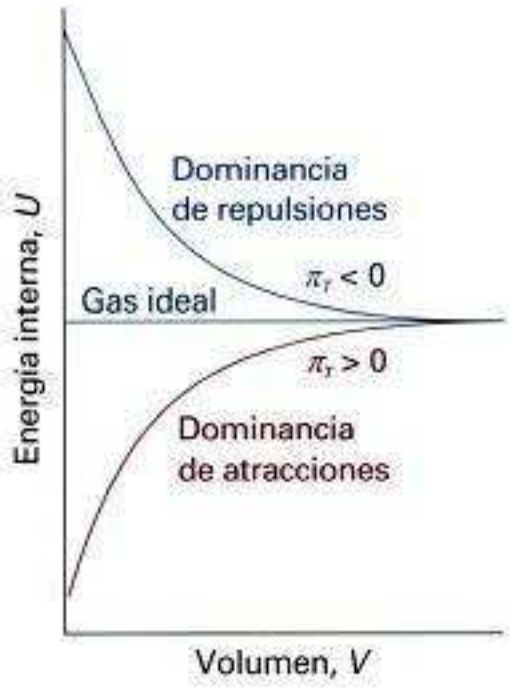


Fig. 2.25 Para un gas ideal, la energía interna es independiente del volumen (a temperatura constante). Si en un gas real las atracciones son dominantes, la energía interna se incrementa con el volumen porque las moléculas en promedio se alejan. Si las repulsiones son dominantes, la energía interna decrece cuando el gas se expande.

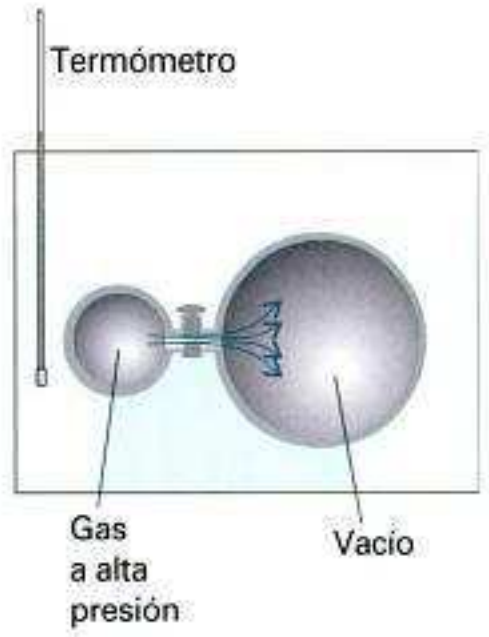


Fig. 2.26 Diagrama esquemático del aparato utilizado por Joule en su intento por medir el cambio en la energía interna cuando un gas se expande isotérmicamente. El calor absorbido por el gas es proporcional al cambio en la temperatura del baño.

Las implicaciones termodinámicas del experimento son las siguientes. No se efectúa trabajo de expansión dentro del vacío, por lo tanto $w = 0$. No ingresó ni salió energía del sistema (el gas) como calor porque la temperatura del baño no cambió, entonces $q = 0$. Consecuentemente, dentro de la exactitud del experimento, $\Delta U = 0$. Se deduce que U no cambia mucho cuando un gas se expande isotérmicamente y además que $\pi_T = 0$.

El experimento de Joule fue tosco. En particular, la capacidad calorífica del aparato era tan grande que el cambio en la temperatura que sufrían los gases fue muy pequeño como para ser medido. De este experimento Joule dedujo una propiedad límite esencial de un gas, una propiedad del gas ideal, sin detectar las pequeñas desviaciones características de los gases reales.

(c) Cambios en la energía interna a presión constante

Las derivadas parciales poseen muchas propiedades útiles, y algunas de uso frecuente se examinan en el *Apéndice 2*. El uso inteligente de ellas puede a menudo transformar una magnitud desconocida en otra que puede ser reconocida, interpretada o medida.

Como ejemplo, supongamos que se desea hallar la variación de la energía interna con la temperatura cuando la presión del sistema se mantiene constante. Si dividimos ambos miembros de la ec. 2.42 por dT e imponemos la condición de presión constante en las diferenciales resultantes, entonces dU/dT en el miembro izquierdo se transforma en $(\partial U/\partial T)_p$, y obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

Generalmente es útil en termodinámica inspeccionar el resultado de una manipulación como ésta para observar si contiene alguna magnitud física reconocible. La derivada parcial en el miembro derecho de esta expresión es la pendiente del gráfico del volumen

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 2.8* Coeficientes de expansión (α) y compresibilidad isotérmica (κ_T) a 298 K

	$\alpha/(10^{-4}\,K^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6}\,bar^{-1})$
Benceno	12,4	90,9
Diamante	0,030	0,185
Plomo	0,861	2,18
Agua	2,1	49,0

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*.

en función de la temperatura (a presión constante). Esta propiedad es habitualmente tabulada como el **coeficiente de expansión**, α, de una sustancia,[7] definido como

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad [2.43]$$

y se interpreta físicamente como la fracción de cambio en el volumen que acompaña a una elevación en la temperatura. Un valor de α elevado significa que el volumen de la muestra responde fuertemente a cambios en la temperatura. El cuadro 2.8 enumera algunos valores experimentales de α y de la **compresibilidad isotérmica**, κ_T (kappa), la cual se define como

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad [2.44]$$

La compresibilidad isotérmica es una medida de la fracción de cambio en el volumen cuando la presión se incrementa en una cantidad pequeña; el signo negativo en la definición asegura que la compresibilidad es una cantidad positiva: un incremento en la presión implica que es dp positivo y el dV es negativo porque el volumen se reduce.

Ejemplo desarrollado 2.8 *Cálculo del coeficiente de expansión de un gas*

Derive una expresión para el coeficiente de expansión de un gas ideal.

Método El coeficiente de expansión se halla definido en la ec. 2.43. Para usar esta expresión, sustituimos en ella V por su expresión en función de T obtenida de la ecuación de estado para el gas. Como lo indica el subíndice en la ec. 2.43, la presión p es considerada constante.

Respuesta De $pV = nRT$, podemos escribir

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \times \frac{nR}{p}\frac{dT}{dT} = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

Cuanto mayor es la temperatura, menor es la respuesta del volumen de un gas ideal a un cambio en la temperatura.

Autoevaluación 2.9 Derive una expresión para la compresibilidad isotérmica de un gas ideal [$\kappa_T = 1/p$]

Cuando introducimos la definición de a en la ecuación para $(\partial U/\partial T)_p$, obtenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha\pi_T V + C_V \qquad (2.45)$$

Esta ecuación es totalmente general (teniendo en cuenta que el sistema es cerrado y su composición es constante). Ella expresa cómo depende la energía interna de la temperatura a presión constante en términos de C_V, que puede medirse experimentalmente, en términos de α, que puede medirse del mismo modo y en términos de la magnitud π_T. Para un gas ideal, $\pi_T = 0$, entonces

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V \qquad (2.46)^9$$

[7] Al igual que las capacidades caloríficas, los coeficientes de expansión de una mezcla dependen de si se le permite o no cambiar la composición. En este capítulo solo se trata con sustancias puras, de modo que esta complicación puede excluirse.

Copyrighted material

Esto es, si bien la capacidad calorífica a volumen constante de un gas ideal se define como la pendiente del gráfico de la energía interna en función de la temperatura a volumen constante, para un gas ideal C_V es también la pendiente a presión constante.

La ecuación 2.46 provee una forma sencilla de derivar la relación entre C_p y C_V para un gas ideal expresada en la ec. 2.26. Entonces, podemos utilizar esta ecuación para expresar ambas capacidades caloríficas en términos de derivadas a presión constante:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \qquad (2.47)^\circ$$

Luego introducimos $H = U + pV = U + nRT$ en el primer término, de donde

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nR \qquad (2.48)^\circ$$

que es la ec. 2.26. En la *Información adicional 2.2* se demuestra que, en general,

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \qquad (2.49)$$

La ecuación 2.49 se aplica a cualquier sustancia ("universalmente válida"). Ésta se reduce a la ec. 2.48 para un gas ideal cuando establecemos $\alpha = 1/T$ y $\kappa_T = 1/p$. Como los coeficientes de expansión α de líquidos y sólidos son pequeños, es tentador deducir de la ec. 2.49 que para ellos $C_p \approx C_V$. Pero el razonamiento no es válido, porque la compresibilidad κ_T podría también ser pequeña y α^2/κ_T ser importante. Esto es, a pesar de que sólo un pequeño trabajo debe efectuarse para empujar a la atmósfera, una gran cantidad de trabajo se debe efectuar para apartar a los átomos uno de otro cuando el sólido se expande. Como ilustración para el agua a 25°C, la ec. 2.49 da $C_{p,m} = 75{,}3\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ comparado con $C_{V,m} = 74{,}8\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. En algunos casos las dos capacidades caloríficas difieren tanto como el 30 por ciento.

2.12 El efecto Joule-Thompson

Podemos llevar adelante operaciones similares sobre la entalpía, $H = U + pV$. Las magnitudes U, p y V son funciones de estado; por tanto, H es también una función de estado y dH es una diferencial exacta. Se deduce que H es una función termodinámica útil cuando la presión se halla bajo nuestro control: un signo de ello es la relación $\Delta H = q_p$ (ec. 2.19). A efectos de considerar H como una función de p y T, se deberá adaptar el argumento de la Sección 2.10 para hallar una expresión para la variación de H con la temperatura a volumen constante. Como se ve en *Justificación 2.2*, hallamos que para un sistema cerrado de composición constante,

$$\mathrm{d}H = -\mu C_p \mathrm{d}p + C_p \mathrm{d}T \qquad (2.50)$$

donde el **coeficiente de Joule-Thompson**, μ (mu), se define como

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \qquad [2.51]$$

Esta relación resultará útil para relacionar las capacidades caloríficas a presión y volumen constante y para estudiar la licuefacción de los gases.

Justificación 2.2 *Variación de la entalpía con la presión y la temperatura*

Por los mismos argumentos que condujeron a la ec. 2.40, pero con H considerada como una función de p y T, podemos escribir

Copyrighted material

Fig. 2.27 Aparato utilizado para medir el efecto Joule-Thompson. El gas se expande a través de la barrera porosa, la cual actúa como una válvula de estrangulamiento, y el aparato completo se halla térmicamente aislado. Como se explicó en el texto, esta disposición corresponde a una expansión isoentálpica (expansión a entalpía constante). La expansión produce calentamiento o enfriamiento del gas dependiendo de las condiciones.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \tag{2.52}$$

La segunda derivada parcial es C_p; nuestra tarea aquí es expresar $(\partial H/\partial p)_T$ en términos de magnitudes reconocibles. La cadena de relaciones (véase *Información adicional 2.2*) nos permite escribir

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{(\partial p/\partial T)_H (\partial T/\partial H)_p}$$

y ambas derivadas parciales pueden ser traídas al numerador usando la identidad recíproca (véase *Información adicional 2.2*) dos veces:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{(\partial T/\partial p)_H}{(\partial T/\partial H)_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\mu C_p \tag{2.53}$$

Hemos utilizado las definiciones de la capacidad calorífica a presión constante, C_p, y del coeficiente de Joule-Thompson, μ (ec. 2.51). La ecuación 2.50 ahora se obtiene directamente.

El análisis del coeficiente de Joule-Thompson es central para los problemas tecnológicos relacionados con la licuefacción de los gases. Necesitamos interpretarlo físicamente y medirlo. Como se demuestra en la *Justificación 2.3*, el artificio requerido para imponer la limitación de entalpía constante, para que el proceso sea **isoentálpico**, fue proporcionada por Joule y William Thompson (más tarde Lord Kelvin). Ellos le permitieron a un gas expandirse a través de una barrera porosa desde una presión constante a otra, y registraron la diferencia de temperatura que surge de la expansión (Fig. 2.27). El aparato completo fue aislado de manera que el proceso fuese adiabático. Ellos observaron menor temperatura en la zona de menor presión, y que la diferencia en la temperatura era proporcional a la diferencia de presión que ellas mantenían. Este enfriamiento por expansión isoentálpica es ahora llamado **el efecto Joule-Thompson.**

Justificación 2.3 *El efecto Joule-Thompson*

Aquí mostramos que el dispositivo experimental produce expansión a entalpía constante. Como todos los cambios le ocurren al gas en forma adiabática,

$q = 0$, lo cual implica $\Delta U = w$

Considérese el trabajo efectuado cuando el gas atraviesa la barrera. Nos enfocamos en el pasaje de una cantidad fija de gas desde la zona de alta presión, donde la presión es p_i, la temperatura T_i, y el gas ocupa un volumen V_i (Fig. 2.28). El gas emerge en la zona de baja presión, donde la misma cantidad de gas tiene una presión p_f, una temperatura T_f, y ocupa un volumen V_f. El gas de la izquierda es comprimido isotérmicamente por el gas corriente arriba, que actúa como un émbolo. La presión es p_i y el volumen cambia desde V_i hasta 0; además, el trabajo efectuado sobre el gas es

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$$

El gas se expande isotérmicamente a la derecha de la barrera (pero posiblemente a una temperatura constante diferente) contra la presión p_f que ofrece el gas corriente abajo, que actúa como un émbolo, para salir. El volumen cambia desde 0 hasta V_f, y el trabajo efectuado sobre el gas en esta etapa es

$$w_2 = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$$

El trabajo total efectuado sobre el gas es la suma de estas dos cantidades

$$w = w_1 + w_2 = p_i V_i - p_f V_f$$

Copyrighted material

Por lo tanto, el cambio de la energía interna del gas cuando se mueve adiabáticamente desde un lado de la barrera al otro es

$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

La reorganización de esta expresión da

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i, \text{ o } H_f = H_i$$

Además, la expansión se produce sin cambio en la entalpía.

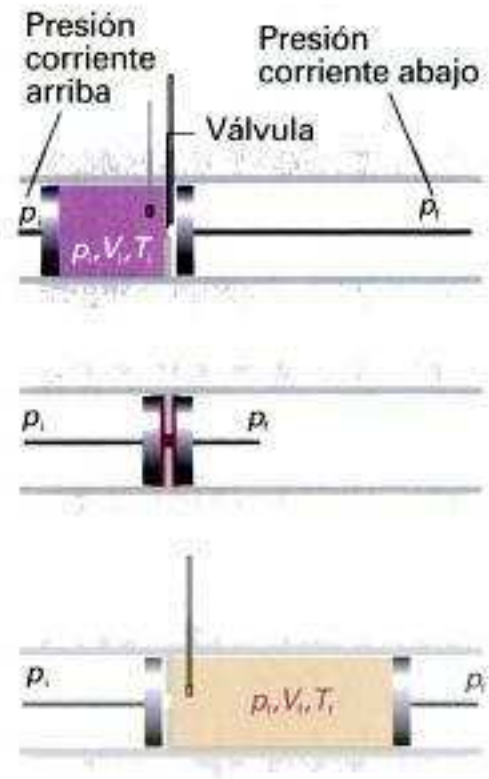


Fig. 2.28 Bases termodinámicas de la expansión de Joule-Thompson. Los émbolos representan los gases corriente arriba y corriente abajo, las cuales mantienen presiones constantes a cada lado del estrangulamiento. La transición desde el diagrama de la parte superior hasta el de la parte inferior, que representa el pasaje de una cantidad dada de gas a través del estrangulamiento, ocurre sin cambio de entalpía.

La propiedad medida en el experimento es la relación del cambio de temperatura al cambio de presión, $\Delta T/\Delta p$. Si se agrega la restricción de la entalpía constante y se toma el límite para pequeños Δp, la cantidad termodinámica medida es $(\partial T/\partial p)_H$, que es el coeficiente de Joule-Thompson, μ. En otras palabras, la interpretación física de μ es que representa la relación del cambio en la temperatura con respecto al cambio en la presión, cuando un gas se expande bajo condiciones que aseguran que no hay cambio en la entalpía.

El método moderno de medir μ es indirecto, e involucra la medición del **coeficiente isotérmico de Joule-Thompson**, la magnitud

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad [2.54]$$

es decir, la pendiente del gráfico de la entalpía en función de la presión a temperatura constante (Fig. 2.29). Comparando las ec. 2.53 y 2.54, observamos que los dos coeficientes se hallan relacionados por:

$$\mu_T = -C_p \mu \qquad (2.55)$$

Para medir μ_T, el gas es bombeado continuamente a una presión fija a través de un intercambiador de calor (que lo lleva a la temperatura requerida), y luego a través de un conector poroso dentro de un contenedor térmicamente aislado. Se mide la abrupta caída de presión, y el efecto de enfriamiento es exactamente contrarrestado por un calentador eléctrico ubicado inmediatamente luego del conector (Fig. 2.30). Se registra la energía provista por el calentador. Como la energía transferida como calor puede ser identificada con el valor ΔH para el gas (porque $\Delta H = q_p$), y el cambio de presión Δp es

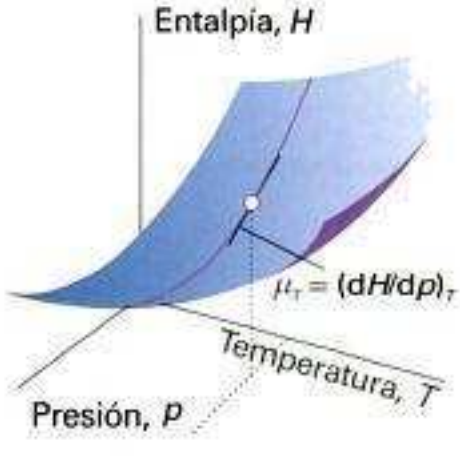


Fig. 2.29 El coeficiente isotérmico de Joule-Thompson es la pendiente de la entalpía con respecto a los cambios de presión, a temperatura constante.

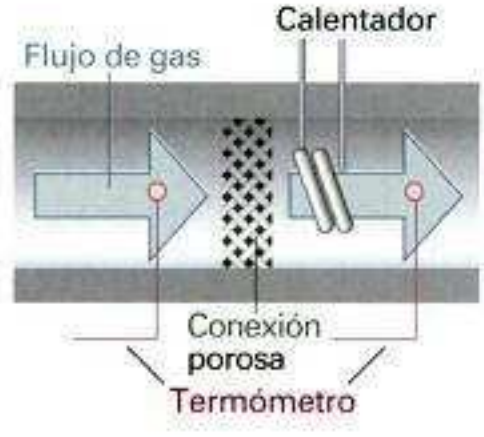


Fig. 2.30 Diagrama esquemático del aparato utilizado para la medición del coeficiente isotérmico de Joule-Thompson. El calentamiento eléctrico requerido para contrarrestar el enfriamiento que surge de la expansión es interpretado como ΔH y utilizado para calcular $(\partial H/\partial p)_T$, el cual es luego convertido en μ como se explicó en el texto.

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 2.9* Temperaturas de inversión (T_I), puntos de congelamiento (T_{sol}), y de ebullición normales (T_e) y coeficientes de Joule-Thompson (μ) a 1 atm y 298 K

	T_I/K	T_{sol}/K	T_e/K	μ/(K bar^{-1})
Ar	723	83,8	87,3	
CO_2	1 500		194,7	+1,10
He	40		4,2	−0,060
N_2	621	63,3	77,4	+0,25

* Se muestran más valores en la *Sección de datos.*

conocido, podemos hallar μ_T a partir del límite de $\Delta H/\Delta p$ cuando $\Delta p \to 0$, y luego convertirlo en μ. El cuadro 2.9 enumera algunos valores obtenidos de esta forma.

Los gases reales poseen coeficientes de Joule-Thompson distintos de cero. Dependiendo de la identidad del gas, la presión, las magnitudes relativas de las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión (véase *Interpretación molecular 2.1*) y la temperatura, el signo del coeficiente puede ser positivo o negativo (Fig. 2.31). Un signo positivo implica que dT es negativo cuando dp es negativo, en cuyo caso el gas se enfría en la expansión. Los gases que muestran un efecto de calentamiento ($\mu < 0$) a una temperatura muestran un efecto de enfriamiento ($\mu > 0$) cuando la temperatura se halla por debajo de su respectiva **temperatura de inversión**, T_I (cuadro 2.9, Fig. 2.32). Como se halla indicado en la figura 2.32, un gas posee típicamente dos temperaturas de inversión, una a alta y la otra a baja temperatura.

El "refrigerador de Linde" aplica la expansión de Joule-Thompson para licuar los gases (Fig. 2.33). Al gas a alta presión se le permite expandirse a través de una válvula; se enfría y se hace circular a través del gas entrante. El gas se enfría, y su subsecuente expansión lo enfría aún más. Así se llega la etapa en que el gas circulante se halla tan frío que condensa a líquido.

Para un gas ideal, $\mu = 0$; entonces, la temperatura de un gas ideal permanece sin cambios por la expansión de Joule-Thompson.[8] Esta característica señala claramente la participación de las fuerzas intermoleculares en la determinación de la importancia del efecto. Sin embargo, el coeficiente de Joule-Thompson de un gas real no necesariamente se acerca a cero cuando la presión se reduce, aun cuando la ecuación de estado del gas se aproxime a la de un gas ideal. El coeficiente se comporta como las propiedades analizadas en la Sección 1.3b, en el sentido de que éste depende de las derivadas y no de p, V y T mismos.

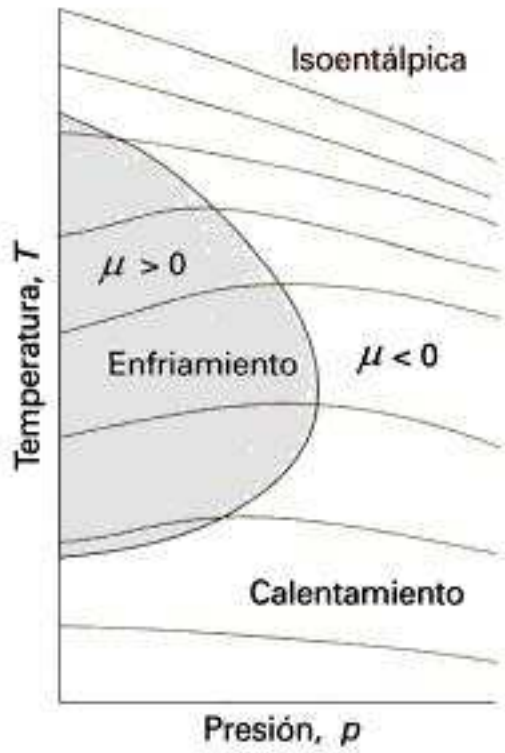


Fig. 2.31 El signo del coeficiente de Joule-Thompson, μ, depende de las condiciones. Dentro de los límites de la zona sombreada es positivo, y por fuera, negativo. La temperatura correspondiente a los límites a cierta presión es la "temperatura de inversión" del gas a aquella presión. Para una presión dada, la temperatura debe hallarse debajo de cierto valor si se requiere enfriamiento pero, si se vuelve muy baja, los límites se cruzan nuevamente y tiene lugar calentamiento. La reducción de la presión bajo condiciones adiabáticas desplaza al sistema a lo largo de una de las curvas isoentálpicas, o de entalpía constante. Los puntos de la curva límite de las temperaturas de inversión son los puntos de las curvas isoentálpicas donde su pendiente cambia de negativa a positiva.

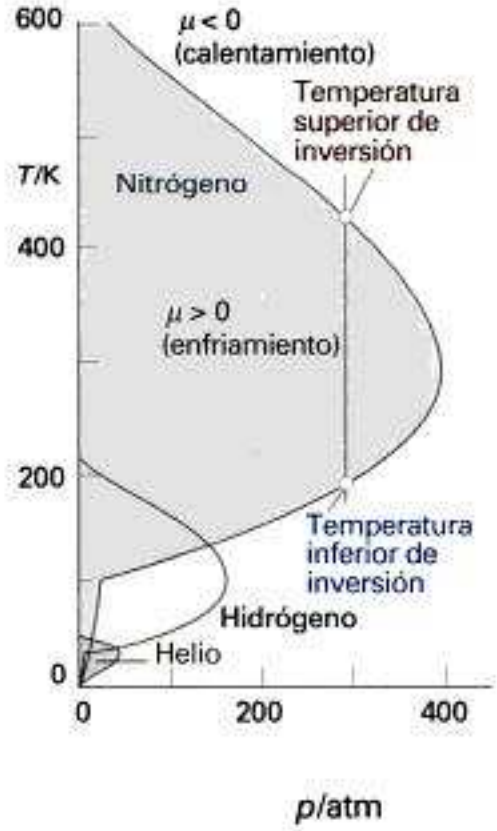


Fig. 2.32 Temperaturas de inversión para tres gases reales, nitrógeno, hidrógeno y helio.

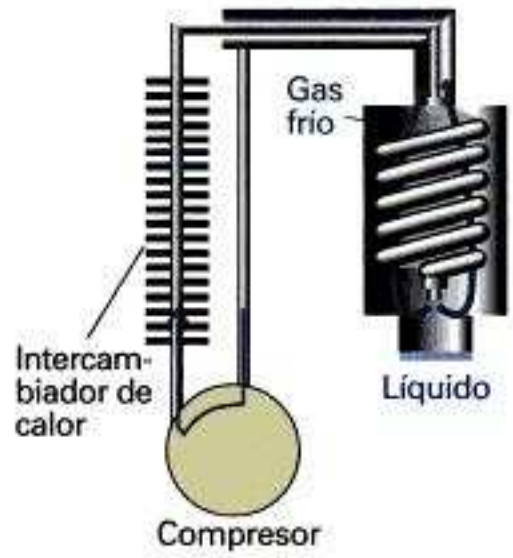


Fig. 2.33 En esta figura se observa el principio del refrigerador de Linde. El gas se hace recircular, y mientras se halla por debajo de su temperatura de inversión, se lo enfría por expansión a través de la válvula. El gas enfriado enfría al gas que se encuentra a alta presión, el cual se enfría aún más al expandirse. Finalmente, el gas licuado gotea a través de la válvula.

[8] La expansión simple adiabática enfría un gas ideal, porque el gas efectúa trabajo; véase Sección 2.6.

Copyrighted material

Interpretación molecular 2.3 *Interacciones moleculares y el efecto Joule-Thompson*

El modelo cinético de los gases (*Interpretación molecular 1.1*) y el teorema de la equipartición (*Interpretación molecular 2.2*) implican que la energía cinética media de las moléculas en un gas es proporcional a la temperatura. Como consecuencia, la reducción de la velocidad promedio de las moléculas es equivalente al enfriamiento del gas. Si la velocidad de las moléculas puede reducirse al punto en que las vecinas pueden capturarse una a otra por sus atracciones intermoleculares, el gas enfriado se condensará a líquido.

Para reducir la velocidad de las moléculas de gas, hacemos uso de un efecto similar a aquel visto cuando una pelota es arrojada al aire: cuando ésta se eleva, su movimiento se hace más lento en respuesta a la atracción gravitacional de la Tierra y su energía cinética se convierte en energía potencial. Hemos visto en la Sección 1.3 que las moléculas en un gas real se atraen unas a otras (la atracción no es gravitacional, pero el efecto es el mismo). Por lo tanto si podemos lograr que las moléculas se alejen unas de otras, como una pelota que se eleva desde el planeta, su movimiento se hará más lento. Es muy fácil alejar moleculas unas de otras: simplemente le permitimos al gas expandirse, lo cual incrementa la separación promedio de las moléculas. Para enfriar un gas, entonces, le permitimos expandirse bloqueando la entrada de energía desde el exterior en forma de calor. A medida que el gas se expande, las moléculas se apartan para llenar el volumen disponible, resistiendo la atracción de sus vecinas. Las moléculas viajan más lentamente al incrementarse sus distancias porque para alcanzar mayores separaciones una parte de su energía cinética debe convertirse en energía potencial. Esta secuencia de eventos moleculares explica el efecto Joule-Thompson: el enfriamiento de un gas real por expansión adiabática. El efecto de enfriamiento, el cual corresponde a $\mu > 0$, se observa en condiciones correspondientes a las interacciones atractivas dominantes ($Z < 1$, ec. 1.17), porque las moléculas deben oponerse a las fuerzas atractivas y se mueven más lentamente. En el caso de moléculas en condiciones de repulsión dominante ($Z > 1$), el efecto Joule-Thompson provoca que el gas se caliente, o $\mu < 0$.

Listado de conceptos clave

- ☐ 1. La termodinámica es el estudio de las transformaciones de la energía.
- ☐ 2. El sistema es la parte del universo en que tenemos especial interés. El entorno es la región fuera del sistema, donde efectuamos las mediciones.
- ☐ 3. Un sistema abierto puede intercambiar materia a través de sus límites. Un sistema cerrado posee límites a través de los cuales no puede transferir materia. Un sistema aislado no puede transferir materia ni energía a través de sus límites.
- ☐ 4. La energía es la capacidad de efectuar trabajo. La energía interna es la energía total de un sistema.
- ☐ 5. El trabajo es la transferencia de energía por movimiento contra una fuerza que se le opone, $dw = -F dz$. El calor es la transferencia de energía como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y el entorno.
- ☐ 6. Un proceso exotérmico libera energía como calor al entorno. Un proceso endotérmico absorbe energía como calor del entorno.
- ☐ 7. Una función de estado es una propiedad que depende sólo del estado actual del sistema y es independiente de cómo ese estado ha sido alcanzado.
- ☐ 8. La primera ley de la termodinámica establece que la energía interna de un sistema aislado es constante, $\Delta U = q + w$.
- ☐ 9. El trabajo de expansión (o compresión) de un sistema, es $dw = -p_{ex} dV$. El trabajo de expansión libre es $w = 0$. El trabajo de expansión contra una presión externa constante es $w = -p_{ex} \Delta V$. El trabajo de expansión reversible isotérmica de un gas ideal es $w = -nRT \ln (V_f/V_i)$.
- ☐ 10. Un cambio reversible es un cambio que puede ser revertido por la modificación infinitesimal de una variable.
- ☐ 11. El trabajo máximo se logra en un cambio reversible.

Copyrighted material

☐ 12. La calorimetría es el estudio de la transferencia de calor durante procesos físicos y químicos.

☐ 13. La capacidad calorífica a volumen constante se define como $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. La capacidad calorífica a presión constante es $C_p = (\partial H/\partial T)_p$. Para un gas ideal, las capacidades caloríficas se hallan relacionadas por $C_p - C_V = nR$.

☐ 14. La entalpía se define como $H = U + pV$. El cambio de entalpía es la energía transferida como calor a presión constante, $\Delta H = q_p$.

☐ 15. Durante un cambio reversible adiabático, la temperatura de un gas ideal varía de acuerdo a $T_f = T_i(V_i/V_f)^{1/c}$, $c = C_{V,m}/R$. La presión y el volumen se hallan relacionados por $pV^\gamma =$ constante, con $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$.

☐ 16. El cambio de entalpía estándar es el cambio en la entalpía para un proceso en el cual las sustancias inicial y final se hallan en sus estados estándares. El estado estándar es la sustancia pura a 1 bar.

☐ 17. Los cambios de entalpía son aditivos, como en $\Delta_{sub}H^\circ = \Delta_{fus}H^\circ + \Delta_{vap}H^\circ$.

☐ 18. El cambio de entalpía para un proceso y su inversa se hallan relacionados por $\Delta_{directa}H^\circ = -\Delta_{inversa}H^\circ$.

☐ 19. La entalpía estándar de combustión es la entalpía estándar de reacción para la oxidación completa de un compuesto orgánico a CO_2 gaseoso y H_2O líquida, si el compuesto contiene C, H, y O, y a N_2 gaseoso si también se halla presente el N.

☐ 20. La ley de Hess establece que la entalpía estándar de una reacción global es la suma de las entalpías estándar de las reacciones individuales en las cuales se puede dividir una reacción.

☐ 21. La entalpía estándar de formación ($\Delta_f H^\circ$) es la entalpía estándar de reacción para la formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia. El estado de referencia es el más estable de un elemento a una determinada temperatura y 1 bar.

☐ 22. La entalpía estándar de reacción puede estimarse por combinación de entalpías de formación, $\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{Reactivos}} \nu \Delta_f H^\circ$.

☐ 23. La dependencia de la entalpía de la reacción respecto de la temperatura está dada por la ley de Kirchhoff,

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ \mathrm{d}T.$$

☐ 24. Una diferencial exacta es una cantidad infinitesimal que, cuando se integra, da un resultado que es independiente del camino recorrido entre los estados inicial y final. Una diferencial inexacta es una cantidad infinitesimal que, cuando se integra, da un resultado que depende del camino entre los estados inicial y final.

☐ 25. La presión interna está definida como $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$. Para un gas ideal, $\pi_T = 0$.

☐ 26. El efecto Joule-Thompson es el enfriamiento de un gas por expansión isoentálpica.

☐ 27. El coeficiente de Joule-Thompson se define como $\mu = (\partial T/\partial p)_H$. El coeficiente isotérmico de Joule-Thompson se define como $\mu_T = (\partial H/\partial p)_T = -C_p\mu$.

☐ 28. La temperatura de inversión es la temperatura a la cual el coeficiente de Joule-Thompson cambia de signo.

Lecturas recomendadas

Artículos y textos

P.W. Atkins and J.C. de Paula, *Physical chemistry for the life sciences.* W.H. Freeman, New York (2005).

G.A. Estèvez, K. Yang, and B.B. Dasgupta, Thermodynamic partial derivatives and experimentally measurable quantities. *J. Chem. Educ.* **66**, 890 (1989).

I.M. Klotz and R.M. Rosenberg, *Chemical thermodynamics: basic theory and methods.* Wiley-Interscience, New York (2000).

G.N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics.* Revised by K.S. Pitzer and L. Brewer. McGraw-Hill, New York (1961).

J. Wisniak, The Joule-Thompson coefficient for pure gases and their mixtures. *J. Chem. Educ.* **4**, 51 (1999).

Fuentes de datos e información

M.W. Chase, Jr. (ed.), *NIST-JANAF thermochemical tables.* Published as *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph N° 9.* American Institute of Physics, New York (1998).

J.D. Cox, D.D. Wagman, and V.A. Medvedev, *CODATA key values for thermodynamics.* Hemisphere Publishing Corp., New York (1989).

D.B. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, and R.L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties.* Published as *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, Supplement 2 (1982).

R.C. Weast (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, Vol. 81. CRC Press, Boca Raton (2000).

M. Zabransky, V. Ruzicka Jr., V. Majer, and E. S. Domalski. *Heat capacity of liquids.* Published as *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph N° 6.* American Institute of Physics, New York (1996).

Copyrighted material

Información adicional

Información adicional 2.1 *Procesos adiabáticos*

Considere una etapa en una expansión adiábatica reversible cuando la presión dentro y fuera es p. El trabajo efectuado cuando el gas se expande en dV es $dw = -pdV$; sin embargo, para un gas ideal, $dU = C_V dT$.

Entonces, como para un cambio adiabático ($dq = 0$) es $dU = dw + dq = dw$, podemos igualar esas dos expresiones para dU y escribir

$$C_V dT = -pdV$$

Como estamos trabajando con un gas ideal, podemos reemplazar p por nRT/V y obtener

$$\frac{C_V dT}{T} = -\frac{nRdV}{V}$$

Para integrar esta expresión notamos que T es igual a T_i cuando V es igual a V_i, y es igual a T_f cuando V es igual a V_f al final de la expansión. Por tanto,

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

(Estamos considerando C_V independiente de la temperatura.) Luego, como $\int dx/x = \ln x + \text{constante}$, obtenemos

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Como $\ln(x/y) = -\ln(y/x)$, esta expresión se reordena a

$$\frac{C_V}{nR} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

Con $c = C_V/nR$ obtenemos (porque $\ln x^a = a \ln x$)

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

lo cual implica que $(T_f/T_i)^c = (V_i/V_f)$ y, reordenando, la ec. 2.28.

Los estados inicial y final de un gas ideal satisfacen la ley del gas ideal sin tener en cuenta cómo tiene lugar el cambio de estado, de modo que podemos utilizar $pV = nRT$ para escribir

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

Sin embargo, hemos demostrado que

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1/c} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1}$$

usamos la definición de la relación de las capacidades calorificas con $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$ y el hecho de que, para un gas ideal, $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ (la versión molar de la ec. 2.26). Luego combinamos las dos expresiones, para obtener

$$\frac{p_i}{p_f} = \frac{V_f}{V_i} \times \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma}$$

la cual se reorganiza a $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$, que es la ec. 2.29.

Información adicional 2.2 *La relación entre las capacidades caloríficas*

Una regla útil en la resolución de un problema de termodinámica es regresar a los primeros principios. En el presente problema hacemos esto en dos oportunidades, primero para expresar C_p y C_V en términos de sus definiciones y luego insertando la definición $H = U + pV$:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Hemos calculado ya la diferencia del primero y tercer término del miembro derecho, y la ec. 2.45 nos permite escribir esta diferencia como $\alpha \pi_T V$. El factor αV da el cambio en el volumen cuando la temperatura se eleva, y $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$ convierte este cambio de volumen en un cambio de la energía interna. Podemos simplificar el segundo término porque p es constante, y entonces

$$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha pV$$

El término del medio de esta expresión se refiere a su contribución al trabajo de empujar a la atmósfera: $(\partial V/\partial T)_p$ es el cambio de volumen causado por un cambio de temperatura, y la multiplicación por p convierte a esta expansión en trabajo.

La combinación de las dos contribuciones da

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V \tag{2.56}$$

Como hemos remarcado, el primer término del miembro derecho, αpV, es una medida del trabajo necesario para hacer retroceder a la atmósfera; el segundo término del mismo miembro, $\alpha \pi_T V$, es el trabajo requerido para separar las moléculas que componen el sistema.

En este punto podemos avanzar más usando el resultado que se prueba en la Sección 3.8, que dice

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Cuando esta expresión es insertada en la última ecuación obtenemos

$$C_p - C_V = \alpha T V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.57}$$

Ahora transformamos la derivada parcial remanente. Se deduce de la cadena de relaciones de Euler que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

Comentario 2.7

La cadena de relaciones de Euler establece que, para una función diferenciable $z = z(x,y)$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

Por ejemplo, si $z(x,y) = x^2 y$,

Copyrighted material

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial (z/x^2)}{\partial x}\right)_z = z\frac{\mathrm{d}(1/x^2)}{\mathrm{d}x} = -\frac{2z}{x^3}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial (z/y)^{1/2}}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{y^{1/2}}\frac{\mathrm{d}z^{1/2}}{\mathrm{d}z} = \frac{1}{2(yz)^{1/2}}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial (x^2 y)}{\partial y}\right)_x = x^2\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}y} = x^2$$

La multiplicación de los tres términos da el resultado −1.

y además que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{(\partial T/\partial V)_p (\partial V/\partial p)_T}$$

Desafortunadamente, $(\partial T/\partial V)_p$ ocurre en vez de $(\partial V/\partial T)_p$. Sin embargo, la "derivada de la función inversa" nos permite invertir las derivadas parciales y escribir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Comentario 2.8

La derivada de la función inversa establece que

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{(\partial x/\partial y)_z}$$

Por ejemplo, para la función $z(x,y) = x^2 y$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial (z/x^2)}{\partial x}\right)_z = z\frac{\mathrm{d}(1/x^2)}{\mathrm{d}x} = -\frac{2z}{x^3}$$

Podemos también escribir $x = (z/y)^{1/2}$, en cuyo caso

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial (z/y)^{1/2}}{\partial y}\right)_z = z^{1/2}\frac{\mathrm{d}(1/y^{1/2})}{\mathrm{d}y}$$

$$= -\frac{z^{1/2}}{2y^{3/2}} = -\frac{z^{1/2}}{2(z/x^2)^{3/2}} = -\frac{x^3}{2z}$$

Que es el reciproco de los coeficientes derivados antes.

La inserción de esta relación en la ec. 2.57 da la ec. 2.49.

Preguntas para el análisis

2.1 Defina al calor y al trabajo desde el punto de vista mecánico y molecular.

2.2 Considere la expansión reversible de un gas ideal. Proporcione una interpretación física para el hecho de que pV^γ = constante para un cambio adiabático, mientras pV = constante para un cambio isotérmico.

2.3 Explique la diferencia entre el cambio en la energía interna y el cambio en la entalpía que acompaña a un proceso químico o físico.

2.4 Explique el significado de una función de estado físicamente observable y efectúe una lista de tantas funciones de estado como pueda identificar.

2.5 Explique el significado de los experimentos de Joule-Thompson. ¿Qué podría observar Joule en un aparato más sensible?

2.6 Sugiera (con explicación) cómo la energía interna de un gas de van der Waals debería variar con el volumen a temperatura constante.

2.7 En muchos termogramas experimentales, como el mostrado en la figura 2.16, la línea de base debajo de T_1 se halla a un nivel diferente de la que está por encima de T_2. Explique esta observación.

Ejercicios

Asuma que todos los gases son ideales a menos que se indique lo contrario. Salvo aclaración, los datos termoquímicos son para 298,15 K.

2.1(a) Calcule el trabajo necesario para que una persona de 65 kg trepe 4,0 m sobre la superficie de (a) la Tierra y (b) la Luna ($g = 1{,}60\ \mathrm{m\ s^{-2}}$).

2.1(b) Calcule el trabajo necesario para que un pájaro de 120 g de masa vuele a una altura de 50 m desde la superficie de la Tierra.

2.2(a) Una reacción química tiene lugar en un contenedor de área transversal de 100 $\mathrm{cm^2}$. Como resultado de la reacción, un émbolo es empujado hacia fuera a través de 10 cm contra una presión externa de 1,0 atm. Calcule el trabajo efectuado por el sistema.

2.2(b) Una reacción química tiene lugar en un contenedor de área transversal 50,0 $\mathrm{cm^2}$. Como resultado de la reacción, un émbolo es empujado hacia fuera a través de 15 cm contra una presión externa de 121 kPa. Calcule el trabajo efectuado por el sistema.

2.3(a) Una muestra consistente en 1,00 mol de Ar se expande isotérmicamente a 0°C desde 22,4 $\mathrm{dm^3}$ hasta 44,8 $\mathrm{dm^3}$ (a) reversiblemente, (b) contra una presión externa igual a la presión final del gas, y (c) libremente (contra presión externa cero). Para los tres procesos calcule q, w, ΔU, y ΔH.

2.3(b) Una muestra consistente en 2,00 moles de He se expande isotérmicamente a 22°C desde 22,8 $\mathrm{dm^3}$ hasta 31,78 $\mathrm{dm^3}$ (a) reversiblemente, (b) contra una presión externa igual a la presión final del gas y (c) libremente (contra presión externa cero). Para los tres procesos, calcule q, w, ΔU, y ΔH.

2.4(a) Una muestra consistente en 1,00 mol de átomos de un gas ideal, para el cual $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$, inicialmente at $p_1 = 1{,}00$ atm y $T_1 = 300$ K, es calentado reversiblemente a 400 K y volumen constante. Calcule la presión final, ΔU, q y w.

2.4(b) Una muestra consistente en dos moles de gas ideal, para las cuales $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$, inicialmente, a $p_1 = 111$ kPa y $T_1 = 277$ K, es calentada reversiblemente a 356 K a volumen constante. Calcule la presión final, ΔU, q y w.

2.5(a) Una muestra de 4,50 g de metano ocupa 12,7 $\mathrm{dm^3}$ a 310 K. (a) Calcule el trabajo efectuado cuando el gas se expande isotérmicamente contra una presión externa constante de 200 Torr hasta que su volumen se ha incrementado en 3,3 $\mathrm{dm^3}$. (b) Calcule el trabajo que se efectuaría si la misma expansión ocurriera reversiblemente.

2.5(b) Una muestra de argón de 6,56 g de masa ocupa 18,5 $\mathrm{dm^3}$ a 305 K. (a) Calcule el trabajo efectuado cuando el gas se expande isotérmicamente contra una presión externa constante de 7,7 kPa hasta que volumen se ha

Copyrighted material

incrementado en 2,5 dm^3. (b) Calcule el trabajo que se efectuaría si la misma expansión ocurriese reversiblemente.

2.6(a) Una muestra de 1,00 mol de $H_2O(g)$ se condensa isotérmica y reversiblemente a agua líquida a 100°C. La entalpía estándar de vaporización del agua a 100°C es 40,656 kJ mol^{-1}. Halle w, q, ΔU, y ΔH para este proceso.

2.6(b) Una muestra de 2,00 moles de $CH_3OH(g)$ se condensa isotérmica y reversiblemente a líquido a 64°C. La entalpía estándar de vaporización del metanol a 64°C es 35,3 kJ mol^{-1}. Halle w, q, ΔU, y ΔH para este proceso.

2.7(a) Una tira de magnesio de 15 g de masa se deja caer en un recipiente con ácido clorhídrico diluido. Calcule el trabajo efectuado por el sistema como resultado de la reacción. La presión es 1,0 atmósfera y la temperatura 25°C.

2.7(b) Una pieza de cinc de 5,0 g de masa se deja caer en un recipiente con ácido clorhídrico diluido. Calcule el trabajo efectuado por el sistema como resultado de la reacción. La presión es 1,1 atm y la temperatura 23°C.

2.8(a) Se halló que la capacidad calorífica a presión constante de una muestra de gas ideal variaba con la temperatura de acuerdo con la expresión $C_p/(J\ K^{-1}) = 20{,}17 + 0{,}3665\ (T/K)$. Calcule q, w, ΔU, y ΔH cuando la temperatura se eleva desde 25°C hasta 200°C (a) a presión constante, (b) a volumen constante.

2.8(b) La capacidad calorífica a presión constante de una muestra de un gas ideal se halló que variaba con la temperatura de acuerdo con la expresión $C_p/(J K^{-1}) = 20{,}17 + 0{,}4001(T/K)$. Calcule q, w, ΔU, y ΔH cuando la temperatura se eleva desde 0°C a 100°C (a) a presión constante, (b) a volumen constante.

2.9(a) Calcule la temperatura final de una muestra de argón de 12,0 g de masa que se expande reversiblemente y adiabáticamente desde 1,0 dm^3 a 273,15 K hasta 3,0 dm^3.

2.9(b) Calcule la temperatura final de una muestra de dióxido de carbono de 16,0 g de masa que se expande reversible y adiabáticamente desde 500 cm^3 a 298,15 K hasta 2,00 dm^3.

2.10(a) Una muestra de dióxido de carbono de 2,45 g de masa a 27,0°C se expande reversible y adiabáticamente desde 500 cm^3 hasta 3,00 dm^3. ¿Cuál es el trabajo efectuado por el gas?

2.10(b) Una muestra de nitrógeno de 3,12 g de masa a 23,0°C se expande reversible y adiabáticamente desde 400 cm^3 hasta 2,00 dm^3. ¿Cual es el trabajo efectuado por el gas?

2.11(a) Calcule la presión final de una muestra de dióxido de carbono que se expande reversible y adiabáticamente desde 57,4 kPa y 1,0 dm^3 hasta un volumen final de 2,0 dm^3. Tome $\gamma = 1{,}4$.

2.11(b) Calcule la presión final de una muestra de vapor de agua que se expande reversible y adiabáticamente desde 87,3 Torr y 500 cm^3 hasta un volumen final de 3,0 dm^3. Tome $\gamma = 1{,}3$.

2.12(a) Cuando se aplican 229 J de energía como calor a 3,0 moles de Ar(g), la temperatura de la muestra se incrementa en 2,55 K. Calcule la capacidad calorífica molar a volumen y presión constante del gas.

2.12(b) Cuando se aplican 178 J de energía como calor a 1,9 moles de moléculas de gas, la temperatura de la muestra se incrementa en 1,78 K. Calcule la capacidad calorífica molar a volumen constante y presión constante del gas.

2.13(a) Cuando 3,0 moles de O_2 se calientan a presión constante de 3,25 atm, su temperatura se incrementa desde 260 K hasta 285 K. Dado que la capacidad calorífica molar del O_2 a presión constante es 29,4 J K^{-1} mol^{-1}, calcule q, ΔH, y ΔU.

2.13(b) Cuando 2,0 moles de CO_2 se calientan a presión constante de 1,25 atm, su temperatura se incrementa desde 250 K hasta 277 K. Dado que la capacidad calorífica molar del CO_2 a presión constante es 37,11 J K^{-1} mol^{-1}, calcule q, ΔH, y ΔU.

2.14(a) Una muestra de 4,0 moles de O_2 se halla originalmente confinada en 20 dm^3 a 270 K y sufre una expansión adiabática contra una presión constante de 600 Torr hasta que el volumen se incrementa en un factor de 3,0. Calcule q, w, ΔT, ΔU, y ΔH. (La presión final del gas no es necesariamente 600 Torr.)

2.14(b) Una muestra de 5,0 moles de CO_2 se halla originalmente confinada en 15 dm^3 a 280 K y sufre una expansión adiabática contra una presión constante de 78,5 kPa hasta que el volumen se incrementa en un factor de 4,0. Calcule q, w, ΔT, ΔU, y ΔH. (La presión final del gas no es necesariamente 78,5 kPa.)

2.15(a) Una muestra que consiste en 1,0 mol de moléculas de un gas ideal con $C_V = 20{,}8$ J K^{-1} se halla inicialmente a 3,25 atm y 310 K. Sufre una expansión adiabática reversible hasta que la presión llega a 2,50 atm. Calcule el volumen final, la temperatura y el trabajo efectuado.

2.15(b) Una muestra que consiste en 1,5 moles de moléculas de un gas ideal con $C_{p,m} = 20{,}8$ J K^{-1} mol^{-1} se halla inicialmente a 230 kPa y 315 K. Sufre una expansión adiabática reversible hasta que su presión alcanza 170 kPa. Calcule el volumen final, la temperatura y el trabajo efectuado.

2.16(a) Un cierto líquido tiene $\Delta_{vap}H^\circ = 26{,}0$ kJ mol^{-1}. Calcule q, w, ΔH, y ΔU cuando 0,50 moles se vaporizan a 250 K y 750 Torr.

2.16(b) Un cierto líquido tiene $\Delta_{vap}H^\circ = 32{,}0$ kJ mol^{-1}. Calcule q, w, ΔH, y ΔU cuando 0,75 mol se vaporiza a 260 K y 765 Torr.

2.17(a) La entalpía estándar de formación del etilbenceno es –12,5 kJ mol^{-1}. Calcule su entalpía estándar de combustión.

2.17(b) La entalpía estándar de formación del fenol es –165,0 kJ mol^{-1}. Calcule su entalpía estándar de combustión.

2.18(a) La entalpía estándar de combustión del ciclopropano es –2091 kJ mol^{-1} a 25°C. A partir de esta información y de los datos de entalpía estándar de formación para el CO_2 (g) y H_2O (g), calcule la entalpía de formación del ciclopropano. La entalpía de formación del propeno es +20,42 kJ mol^{-1}. Calcule la entalpía de isomerización del ciclopropano a propeno.

2.18(b) A partir de los siguientes datos, determine $\Delta_f H^\circ$ para diborano, $B_2H_6(g)$, at 298 K:

(1) $B_2H_6(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s) + 3\ H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -1\,941$ kJ mol^{-1}

(2) $2\ B(s) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -2\,368$ kJ mol^{-1}

(3) $H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -241{,}8$ kJ mol^{-1}

2.19(a) Cuando 120 mg de naftaleno, $C_{10}H_8(s)$, se quemaron en una bomba calorimétrica, la temperatura se elevó 3,05 K. Calcule la constante del calorimetro. ¿Cuánto se elevará la temperatura cuando 10 mg de fenol, $C_6H_5OH(s)$, se quemen en el calorimetro bajo las mismas condiciones?

2.19(b) Cuando 2,25 mg de antraceno, $C_{14}H_{10}(s)$, se queman en una bomba calorimétrica, la temperatura se elevó 1,35 K. Calcule la constante del calorimetro. ¿Cuánto se elevará la temperatura cuando 135 mg de fenol, $C_6H_5OH(s)$, se quemen en el calorimetro bajo las mismas condiciones? ($\Delta_c H^\circ(C_{14}H_{10}, s) = -7\,061$ kJ mol^{-1}.)

2.20(a) Calcule la entalpía estándar de disolución de AgCl(s) en agua a partir de la entalpía de formación del sólido y los iones acuosos.

2.20(b) Calcule la entalpía estándar de disolución de AgBr(s) en agua a partir de la entalpía de formación del sólido y los iones acuosos.

2.21(a) La entalpía estándar de descomposición del complejo amarillo H_3NSO_2 en NH_3 y SO_2 es +40 kJ mol^{-1}. Calcule la entalpía estándar de formación de H_3NSO_2.

2.21(b) Dado que la entalpía estándar de combustión del grafito es –393,51 kJ mol^{-1} y la del diamante es –395,41 kJ mol^{-1}, calcule la entalpía de la transición grafito–diamante.

2.22(a) Dadas las reacciones (1) y (2), determine (a) $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r U^\circ$ para la reacción (3), (b) $\Delta_r H^\circ$ para HCl(g) y $H_2O(g)$ a 298 K.

(1) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -184{,}62$ kJ mol^{-1}

(2) $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -483{,}64$ kJ mol^{-1}

(3) $4\ HCl(g) + O_2(g) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ H_2O(g)$

Copyrighted material

2.22(b) Dadas las reacciones (1) y (2) determine (a) $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r U^\circ$ para la reacción (3), (b) $\Delta_f H^\circ$ para HCl(g) y H_2O(g) a 298 K.

(1) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2\,HI(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = +52{,}96\ kJ\ mol^{-1}$

(2) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -483{,}64\ kJ\ mol^{-1}$

(3) $4\,HI(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,I_2(s) + 2\,H_2O(g)$

2.23(a) Para la reacción $C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$, $\Delta_r U^\circ = -1373\ kJ\ mol^{-1}$ a 298 K. Calcule $\Delta_r H^\circ$.

2.23(b) Para la reacción $2\,C_6H_5COOH(s) + 13\,O_2(g) \rightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$, $\Delta_r U^\circ = -772{,}7\ kJ\ mol^{-1}$ a 298 K. Calcule $\Delta_r H^\circ$.

2.24(a) Calcule la entalpía estándar de formación de (a) $KClO_3(s)$ a partir de la entalpía de formación de KCl, (b) $NaHCO_3(s)$ a partir de la entalpía de formación de CO_2 y NaOH junto con la siguiente información:

$2\,KClO_3(s) \rightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -89{,}4\ kJ\ mol^{-1}$

$NaOH(s) + CO_2(g) \rightarrow NaHCO_3(s)$ $\quad \Delta_r H^\circ = -127{,}5\ kJ\ mol^{-1}$

2.24(b) Calcule la entalpía estándar de formación de NOCl(g) a partir de la entalpía de formación de NO dada en el cuadro 2.5, junto con la siguiente información:

$2\,NOCl(g) \rightarrow 2\,NO(g) + Cl_2(g)$ $\quad \Delta_r H^\circ = +75{,}5\ kJ\ mol^{-1}$

2.25(a) Utilice la información del cuadro 2.5 para predecir la entalpía estándar de reacción de $2\,NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$ a 100°C a partir de su valor a 25°C.

2.25(b) Utilice la información del cuadro 2.5 para predecir la entalpía estándar de reacción de $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$ a 100°C a partir de su valor a 25°C.

2.26(a) A partir de los datos del cuadro 2.5, calcule $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r U^\circ$ a (a) 298 K, (b) 378 K para la reacción $C(grafito) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$. Asuma que todas las capacidades son constantes para las temperaturas de interés.

2.26(b) Calcule $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r U^\circ$ a 298 K and $\Delta_r H^\circ$ at 348 K para la hidrogenación de etino (acetileno) a eteno (etileno) a partir de la entalpía de combustión y los datos de capacidad calorífica de los cuadros 2.5 y 2.7. Asuma que la capacidad calorífica es constante para las temperaturas utilizadas.

2.27(a) Calcule $\Delta_r H^\circ$ para la reacción $Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$ a partir de la información del cuadro 2.7 en la *Sección de datos*.

2.27(b) Calcule $\Delta_r H^\circ$ para la reacción $NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$ a partir de la información del cuadro 2.7 en la *Sección de datos*.

2.28(a) Establezca un ciclo termodinámico para determinar la entalpía de hidratación de los iones Mg^{2+} utilizando los siguientes datos: entalpía de sublimación de Mg(s), + 167, 2 kJ mol^{-1}; primera y segunda entalpía de ionización de Mg(g), 7,646 eV y 15,035 eV; la entalpía de disociación del Cl_2(g), +241,6 kJ mol^{-1}; la entalpía de ganancia electrónica de Cl(g), −3,78 eV; entalpía de disolución de $MgCl_2$(s), −150,5 kJ mol^{-1}; entalpía de hidratación de Cl^-(g), −383,7 kJ mol^{-1}.

2.28(b) Establezca un ciclo termodinámico para determinar la entalpía de hidratación de los iones Ca^{2+} utilizando los siguientes datos: entalpía de sublimación de Ca(s), +178,2 kJ mol^{-1}; primera y segunda entalpía de ionización de Ca(g), 589,7 kJ mol^{-1} y 1145 kJ mol^{-1}; entalpía de vaporización del bromo, +30,9 kJ mol^{-1}; entalpía de disociación del Br_2 (g), +192,9 kJ mol^{-1}; entalpía de ganancia electrónica de Br (g), −331,0 kJ mol^{-1}; entalpía de disolución de $CaBr_2$ (s), −103,1 kJ mol^{-1}; entalpía de hidratación del Br^- (g), −337kJ mol^{-1}.

2.29(a) Cuando un cierto freón utilizado en refrigeración se expande adiabáticamente desde una presión inicial de 32 atm y 0°C hasta una presión final de 1,00 atm, la temperatura cae 22 K. Calcule el coeficiente de Joule-Thompson, μ, a 0°C, asumiendo que permanece constante en ese intervalo de temperaturas.

2.29(b) A un vapor a 22 atm y 5°C se le permitió expandirse adiabáticamente hasta una presión final de 1,00 atm; la temperatura cayó 10 K. Calcule el coeficiente de Joule-Thompson, μ, a 5°C asumiendo que permanece constante en ese intervalo de temperaturas.

2.30(a) Para un gas de van der Waals, $\pi_T = a/V_m^2$. Calcule ΔU_m para la expansión isotérmica del nitrógeno gaseoso desde un volumen inicial de 1,00 dm^3 hasta 24,8 dm^3 a 298 K. ¿Cuáles son los valores de q y w?

2.30(b) Repita el Ejercicio 2.30(a) para argón, desde un volumen inicial de 1,00 dm^3 hasta 22,1 dm^3 a 298 K.

2.31(a) El volumen de un cierto líquido varía con la temperatura como

$$V = V'\{0{,}75 + 3{,}9 \times 10^{-4}(T/K) + 1{,}48 \times 10^{-6}(T/K)^2\}$$

donde V' es este volumen a 300 K. Calcule su coeficiente de expansión, α, a 320 K.

2.31(b) El volumen de cierto líquido varía con la temperatura de acuerdo con

$$V = V'\{0{,}77 + 3{,}7 \times 10^{-4}(T/K) + 1{,}52 \times 10^{-6}(T/K)^2\}$$

donde V' es este volumen a 298 K. Calcule su coeficiente de expansión, α, a 310 K.

2.32(a) La compresibilidad isotérmica del cobre a 293 K es $7{,}35 \times 10^{-7}$ atm^{-1}. Calcule la presión que debería aplicarse para incrementar su densidad en un 0,08 por ciento.

2.32(b) La compresibilidad isotérmica del plomo a 293 K es $2{,}21 \times 10^{-6}$ atm^{-1}. Calcule la presión que debería aplicarse para incrementar su densidad un 0,08 por ciento.

2.33(a) Dado que $\mu = 0{,}25$ K atm^{-1} para el nitrógeno, calcule el valor de su coeficiente isotérmico de Joule-Thompson. Calcule la energía que debería proporcionarse como calor para mantener constante la temperatura cuando 15,0 moles de N_2 fluyen a través de la válvula en un experimento isotérmico de Joule-Thompson y la caída de la presión es de 75 atm.

2.33(b) Dado que $\mu = 1{,}11$ K atm^{-1} para el dióxido de carbono, calcule el valor de su coeficiente isotérmico de Joule-Thompson. Calcule la energía que debería aportarse como calor para mantener constante la temperatura cuando 12,0 moles de CO_2 fluyen a través de la válvula en un experimento isotérmico de Joule-Thompson y la caída de la presión es de 55 atm.

Copyrighted material

Problemas*

Asuma que todos los gases son ideales a menos que se establezca lo contrario. Téngase presente que 1 atm = 1,013 25 bar. A menos que se indique, los datos termoquímicos corresponden a 298,15 K.

Problemas numéricos

2.1 Una muestra que consiste de 1 mol de átomos de gas ideal (para el cual $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$) se lleva a través del ciclo que se observa en la figura 2.34. (a) Determine la temperatura en los puntos 1, 2 y 3. (b) Calcule q, w, ΔU, y ΔH para cada paso y para el ciclo global. Si de la información dada no puede obtener una respuesta numérica, consigne +, −, 0, o ? según corresponda.

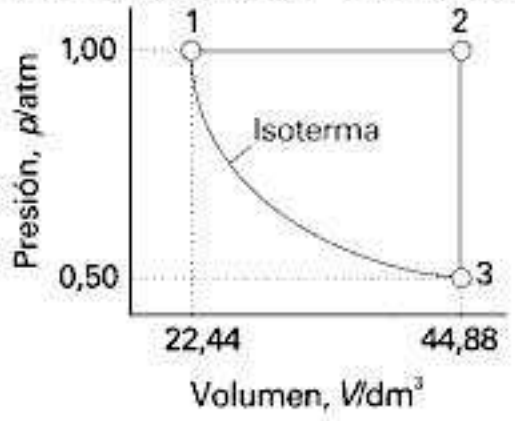


Fig. 2.34

2.2 Una muestra consistente en 1,0 mol de $CaCO_3(s)$ se descompuso al ser calentada a 800 °C. El calentamiento se llevó a cabo en un contenedor con un émbolo que estaba inicialmente descansando sobre el sólido. Calcule el trabajo efectuado durante descomposición completa a 1,0 atm. ¿Qué trabajo se efectuaría si en vez de tener un émbolo el contenedor estuviese abierto a la atmósfera?

2.3 Una muestra consistente en 2,0 moles de CO_2 ocupa un volumen fijo de 15,0 dm^3 a 300 K. Cuando a éste se le suministran 2,35 kJ de energía como calor, su temperatura se incrementa a 341 K. Asuma que el CO_2 se comporta según la ecuación de estado de van der Waals, y calcule w, ΔU, y ΔH.

2.4 Una muestra de 70 mmol de Kr(g) se expande reversible e isotérmicamente a 373 K desde 5,25 cm^3 hasta 6,29 cm^3, y se sabe que la energía interna de la muestra se incrementa en 83,5 J. Utilice la ecuación de estado del virial hasta el segundo coeficiente $B = -28{,}7\ cm^3\ mol^{-1}$ para calcular w, q y ΔH para este cambio de estado.

2.5 Una muestra de 1,00 mol de moléculas de un gas ideal con $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ se somete al siguiente ciclo: (a) calentamiento a volumen constante hasta el doble del volumen inicial, (b) expansión reversible, adiabática nuevamente hasta su temperatura inicial, (c) compresión reversible isotérmica retornando hasta 1,00 atm. Calcule q, w, ΔU, y ΔH para cada paso y para la reacción total.

2.6 Calcule el trabajo efectuado durante la expansión reversible isotérmica de un gas de van der Waals. Considere físicamente la forma en que los coeficientes a y b aparecen en la expresión final. Dibuje en el mismo gráfico los diagramas indicadores para la expansión reversible isotérmica de (a) un gas ideal, (b) un gas de van der Waals en el cual $a = 0$ y $b = 5{,}11 \times 10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}$, y (c) $a = 4{,}2\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$ y $b = 0$. Los valores seleccionados exageran las imperfecciones pero elevan efectos significativos en los diagramas indicadores. Tome $V_i = 1{,}0\ dm^3$, $n = 1{,}0$ mol, y $T = 298$ K.

2.7 La capacidad molar del etano se representa en el intervalo de temperaturas 298 K a 400 K por la expresión empírica $C_{p,m}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1}) = 14{,}73 + 0{,}1272(T/K)$. Las expresiones correspondientes a C(s) e H_2(g) se hallan en el cuadro 2.2. Calcule la entalpía estándar de formación del etano a 350 K desde su valor a 298 K.

2.8 Una muestra del azúcar D-ribosa ($C_5H_{10}O_5$) de 0,727 g de masa fue colocada en un calorímetro y luego encendida en presencia de exceso de oxígeno. La temperatura se elevó en 0,910 K. En un experimento separado en el mismo calorímetro, la combustión de 0,825 g de ácido benzoico, para el cual la energía interna de combustión es −325 1 kJ mol^{-1}, dieron una elevación de la temperatura de 1,940 K. Calcule la energía interna de combustión de la D-ribosa y su entalpía de formación.

2.9 La entalpía estándar de formación del metaloceno bis(benceno) cromo fue medida en un calorímetro. Se halló para la reacción $Cr(C_6H_6)_2(s) \rightarrow Cr(s) + 2\ C_6H_6(g)$ que $\Delta_r U^\ominus(583\ K) = +8{,}0\ kJ\ mol^{-1}$. Halle la correspondiente entalpía de reacción y estime la entalpía estándar de formación del compuesto a 583 K. La capacidad calorífica molar a presión constante del benceno es 136,1 JK^{-1} mol^{-1} en el intervalo como líquido y 81,67 JK^{-1} mol^{-1} en el intervalo como gas.

2.10‡ A partir de los datos de entalpía de combustión del cuadro 2.5 para los alcanos desde el metano hasta el octano, pruebe hasta qué punto la relación $\Delta_c H^\ominus = k\{(M/(g\ mol^{-1})\}^n$ se mantiene y halle los valores numéricos para k y n. Prediga $\Delta_c H^\ominus$ para el decano y compare con los valores conocidos.

2.11 Es posible investigar las propiedades termodinámicas de los hidrocarburos con métodos de modelado molecular. (a) Utilice software de estructura electrónica para predecir los valores de $\Delta_c H^\ominus$ para los alcanos desde el metano al pentano. Para calcular los valores de $\Delta_c H^\ominus$ estime la entalpía estándar de formación de $C_nH_{2(n+1)}(g)$ efectuando cálculos semiempíricos (por ejemplo, los métodos AM1 o PM3) y utilice los valores experimentales de la entalpía estándar de formación para $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. (b) Compare sus valores estimados con los valores experimentales de $\Delta_c H^\ominus$ (cuadro 2.5) y comente la confiabilidad del método del modelado molecular. (c) Verifique hasta qué punto la relación $\Delta_c H^\ominus = k\{(M/(g\ mol^{-1})\}^n$ se mantiene y halle los valores numéricos para k y n.

2.12‡ Cuando 1,358 4 g de acetato de sodio trihidrato se mezclaron con 100,0 cm^3 de HCl(aq) 0,2000 M a 25°C en un calorímetro para soluciones, su temperatura cayó 0,397°C a causa de la reacción:

$$H_3O^+(aq) + NaCH_3CO_2 \cdot 3\ H_2O(s) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COOH(aq) + 4\ H_2O(l).$$

La capacidad calorífica del calorímetro es 91,0 $J\ K^{-1}$ y la densidad de la capacidad calorífica molar de la solución ácida es 4,144 $J\ K^{-1}\ cm^{-3}$. Determine la entalpía estándar de formación de la solución acuosa del catión sodio. La entalpía estándar de formación del acetato de sodio rihidrato es −1064 kJ mol^{-1}.

2.13‡ Desde su descubrimiento en 1985, los fullerenos han recibido la atención de muchos investigadores químicos. Kolesov *et al.* Informó la entalpía estándar de combustión y de formación de C_{60} cristalino basado en medidas calorimétricas (V.P. Kolesov, S.M. Pimenova, V.K. Pavlovich, N.B. Tamm y A.A. Kurskaya, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1121 (1996)). En una de sus determinaciones hallaron que su energía estándar específica interna de combustión es −36,0334 kJ g^{-1} a 298,15 K Calcule $\Delta_c H^\ominus$ y $\Delta_f H^\ominus$ de C_{60}.

2.14‡ Un estudio termodinámico de $DyCl_3$ (E.H.P.Cordfunke, A.S. Booji, y M. Yu. Furkaliouk, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1387 (1996)) se determinó su entalpía estándar de formación a partir de la siguiente información

(1) $DyCl_3(s) \rightarrow DyCl_3$(aq, en 4,0 M HCl) $\quad \Delta_r H^\ominus = -180{,}06\ kJ\ mol^{-1}$

(2) $Dy(s) + 3\ HCl$(aq, 4,0 M) $\rightarrow$ $DyCl_3$(aq, en 4,0 M HCl(aq)) $+ \frac{3}{2}H_2(g)$ $\quad \Delta_r H^\ominus = -699{,}43\ kJ\ mol^{-1}$

(3) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl$(aq, 4,0 M) $\quad \Delta_r H^\ominus = -158{,}31\ kJ\ mol^{-1}$

Determine $\Delta_f H^\ominus(DyCl_3, s)$ a partir de esos datos.

* Los problemas marcados con el símbolo ‡ fueron elaborados por Charles Trapp, Carmen Giunta y Marshall Cady.

Copyrighted material

2.15‡ El silileno (SiH_2) es un intermediario clave en la descomposición térmica de los hidruros del silicio tales como el silano (Si_2H_4) y disilano (Si_2H_6). Moffat *et al.* (H.K. Moffat, K.F. Jensen y R. W. Carr. *J. Phys. Chem.* 95, 145 (1991)) informaron $\Delta_f H°(SiH_2) = +274$ kJ mol^{-1}. Si $\Delta_f H°(SiH_4) = +34{,}3$ kJ mol^{-1} and $\Delta_f H°(Si_2H_6) = +80{,}3$ kJ mol^{-1} (*CRC Handbook* (2004)), calcule la entalpía estándar de las siguientes reacciones:

(a) $SiH_4(g) \rightarrow SiH_2(g) + H_2(g)$

(b) $Si_2H_6(g) \rightarrow SiH_2(g) + SiH_4(g)$

2.16‡ La silanona (SiH_2O) y el silanol (SiH_3OH) son especies que se consideran importantes en la oxidación del silano (SiH_4). Estas especies son mucho más elusivas que sus contrapartidas hidrocarbonadas. C.L. Darling y H.B.Schlegel (*J.Phys. Chem. 97*, 8207(1993)) informan los siguientes valores (convertidos a partir de calorías) de un estudio computacional: $\Delta_f H°(SiH_2O) = -98{,}3$ kJ mol^{-1} 7 $\Delta_f H°(SiH_3OH) = -282$ kJ mol^{-1}. Calcule la entalpía estándar de las siguientes reacciones:

(a) $SiH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SiH_3OH(g)$

(b) $SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiH_2O(g) + H_2O(l)$

(c) $SiH_3OH(g) \rightarrow SiH_2O(g) + H_2(g)$

Note que $\Delta_f H°(SiH_4, g) = +34{,}3$ kJ mol^{-1} (*CRC Handbook* (2004)).

2.17 La capacidad calorífica a volumen constante de un gas se puede medir observando el descenso en la temperatura cuando éste se expande adiabática y reversiblemente. Si también se realiza la medición del descenso en la presión, podemos utilizar el dato para inferir el valor de $\gamma = C_p/C_V$ y, entonces, combinando los dos valores, deducir la capacidad calorífica a presión constante. A un gas fluorocarbonado se le permitió expandirse reversible y adiabáticamente hasta duplicar su volumen; como resultado, la temperatura cayó desde 298,15 K hasta 248,44 K y su presión cayó desde 202,94 kPa hasta 81,840 kPa. Evalúe C*p*.

2.18 Una muestra consistente en 1,00 mol de un gas de van der Waals se comprime desde 20,0 dm^3 hasta 10,0 dm^3 a 300 K. En el proceso, sobre el gas se efectúa un trabajo de 20,2 kJ. Dado que $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$, with $C_{p,m} = 38{,}4$ J K^{-1} mol^{-1}, $a = 3{,}60$ dm^6 atm mol^{-2}, y $b = 0{,}44$ dm^3 mol^{-1}, calcule ΔH para el proceso.

2.19 Considere que el nitrógeno es un gas de van der Waals con $a = 1{,}352$ dm^6 atm mol^{-2} y $b = 0{,}0387$ dm^3 mol^{-1}, y calcule ΔH_m cuando la presión en el gas disminuye desde 500 atm hasta 1,00 atm a 300 K. Para un gas de van der Waals, $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$. Asuma que $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

Problemas teóricos

2.20 Demuestre que las siguientes funciones tienen diferenciales exactas: (a) $x^2y + 3y^2$, (b) $x \cos xy$, (c) x^3y^2, (d) $t(t + e^s) + s$.

2.21 (a) ¿Cuál es la diferencial total de $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$? (b) Compruebe que $\partial^2 z/\partial y \partial x = \partial^2 z/\partial x \partial y$ para esta función. (c) Tome $z = xy - y + \ln x + 2$. Halle dz y compruebe que es exacta.

2.22 (a) Exprese $(\partial C_V/\partial V)_T$ como derivada segunda de U y halle su relación con $(\partial U/\partial V)_T$ y $(\partial C_p/\partial p)_T$ como derivada segunda de H y encuentre su relación con $(\partial H/\partial p)_T$. (b) A partir de estas relaciones, demuestre que $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$ y $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$ para un gas ideal.

2.23 (a) Derive la relación $C_V = -(\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_U$ a partir de la expresión para la diferencial total de $U(T,V)$ y (b) comenzando a partir de la expresión de la diferencial total de $H(T,p)$, exprese $(\partial H/\partial p)_T$ en términos de C_p y el coeficiente μ de Joule-Thompson.

2.24 En la ecuación $C_p - C_V = T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p$, utilice las relaciones apropiadas entre derivadas parciales para demostrar que

$$C_p - C_V = \frac{T(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial T)_T}$$

Evalúe $C_p - C_V$ para un gas ideal.

2.25 (a) Por diferenciación directa de $H = U + pV$, obtenga una relación entre $(\partial H/\partial U)_p$ y $(\partial U/\partial V)_p$. (b) Confirme que $(\partial H/\partial U)_p = 1 + p(\partial V/\partial U)_p$ expresando $(\partial H/\partial U)_p$ como la relación de dos derivadas con respecto al volumen y luego usando la definición de entalpía.

2.26 (a) Escriba expresiones para dV y dp dado que V es una función de p y T y p es una función de V y T. (b) Deduzca expresiones para d ln V y d ln p en términos del coeficiente de expansión y la compresibilidad isotérmica.

2.27 Calcule el trabajo efectuado durante la expansión isotérmica reversible de un gas que satisface la ecuación de estado del virial, ec. 1.19. Evalúe (a) el trabajo para 1,0 mol de Ar a 273 K (para datos, véase el cuadro 1.3) y (b) la misma cantidad de un gas ideal. Permita que la expansión ocurra desde 500 cm^3 hasta 1 000 cm^3 en cada caso.

2.28 Exprese el trabajo de expansión reversible isotérmica de un gas de van der Waals en variables reducidas y halle una definición de trabajo reducido que hace a la expresión general independiente de la identidad del gas. Calcule el trabajo de expansión reversible isotérmica a lo largo de la isoterma crítica desde V_c hasta xV_c.

2.29‡ Un gas que obedece la ecuación de estado $p(V - nb) = nRT$ se halla sujeto a la expansión de Joule-Thompson. ¿La temperatura aumentará, disminuirá o permanecerá igual?

2.30 Utilice la relación $(\partial U/\partial V)_T = a/V_m^2$ para demostrar que un gas de van der Waals cumple $\mu C_{p,m} \approx (2a/RT) - b$ aplicando la definición de μ y relaciones apropiadas entre las derivadas parciales. (*Sugerencia:* Utilice la aproximación $pV_m \approx RT$ cuando resulta justificable hacerlo.)

2.31 Reordene la ecuación de estado de van der Waals para obtener una expresión para T como una función de p y V (con n constante). Calcule $(\partial T/\partial p)_V$ y compruebe que $(\partial T/\partial p)_V = 1/(\partial p/\partial T)_V$. Continúe para confirmar la cadena de relaciones de Euler.

2.32 Calcule la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión de un gas de van der Waals. Demuestre utilizando la cadena de relaciones de Euler, que $\kappa_T R = \alpha(V_m - b)$.

2.33 Dado que $\mu C_p = T(\partial V/\partial T)_p - V$, derive una expresión para μ en términos de los parámetros a y b de van der Waals, y expréselo en términos de variables reducidas. Evalúe μ a 25°C y 1,0 atm, cuando el volumen molar del gas es 24,6 dm^3 mol^{-1}. Utilice la expresión obtenida para derivar una fórmula para la temperatura de inversión de un gas de van der Waals en términos de variables reducidas, y evalúela para una muestra de xenón.

2.34 La ecuación termodinámica de estado $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ fue citada en este capítulo. A partir de ésta

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

y las relaciones generales entre diferenciales parciales derive la expresión.

2.35 Demuestre que para un gas de van der Waals,

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \lambda R \qquad \frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_r - 1)^2}{4V_r^3 T_r}$$

y evalúe la diferencia para xenón a 25°C y 10,0 atm.

2.36 La velocidad del sonido, c_s, en un gas de masa molar M se halla relacionada a la razón de sus capacidades caloríficas γ por $c_s = (\gamma RT/M)^{1/2}$. Demuestre que $c_s = (\gamma p/\rho)^{1/2}$, donde ρ es la densidad de masa del gas. Calcule la velocidad del sonido en argón a 25°C.

2.37‡ Un gas obedece la ecuación de estado $V_m = RT/p + aT^2$ y su capacidad calorífica a presión constante está dada por $C_{p,m} = A + BT + Cp$, donde a, A, B, y C son constantes independientes de T y p. Obtenga expresiones para (a) el coeficiente de Joule-Thompson y (b) su capacidad calorífica a volumen constante.

Aplicaciones en biología, ciencias de los materiales y el medioambiente

2.38 Es posible observar con la ayuda de un potente microscopio que un tramo de la doble hélice de DNA es flexible y la distancia entre los extremos de la cadena adopta un amplio conjunto de valores. Esta flexibilidad es importante porque permite que el DNA adopte conformaciones muy compactas, como el enrollamiento en un cromosoma (véase Capítulo 18).

Copyrighted material

Es conveniente visualizar el trozo de DNA como una cadena de N unidades pequeños y rígidos de longitud que se unen libremente y pueden formar cualquier ángulo entre si. La longitud l, *longitud persistente* es de aproximadamente 45 nm, que corresponde a aproximadamente 130 pares de bases. Ahora explore el trabajo asociado con extender una molécula de DNA. (a) Suponga que una molécula de DNA resiste ser extendida desde el equilibrio, la conformación más compacta, con una *fuerza de restauración* $F = -k_f x$, donde x es la distancia de punta a punta de la cadena en el equilibrio y k_f es la *constante de fuerza*. Los sistemas que presentan este comportamiento se dice que obedecen la *ley de Hooke*. (i) ¿Cuáles son las limitaciones de este modelo de la molécula de DNA? (ii) Utilizando este modelo escriba una expresión para el trabajo que debería ser efectuado para extender una molécula de DNA a lo largo de x. Dibuje un gráfico de su conclusión. (b) Un mejor modelo de molécula de DNA es el de *cadena unidimensional libremente unida*, en la cual una unidad rígida de largo l sólo puede adoptar un ángulo de 0°C o 180°C con una unidad adyacente. En este caso, la fuerza de restauración de una cadena extendida por $x = nl$ está dada por

$$F = \frac{kT}{2l} \ln\left(\frac{1+v}{1-v}\right) \qquad v = n/N$$

donde $k = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J K^{-1} es la *constante de Boltzmann* (no una constante de fuerza).(i) ¿Cuáles son las limitaciones de este modelo? (ii) ¿Cuál es la magnitud de la fuerza que debería aplicarse para extender una molécula de DNA con N = 200 por 90 nm? (iii) Grafique la fuerza de restauración en función de v, notando que v puede ser positivo o negativo. ¿Cómo difiere del valor predicho por la ley de Hooke la variación de la fuerza de restauración al variar la distancia entre los extremos de la cadena (iv) Teniendo presente que la diferencia en la distancia de principio a fin desde un valor de equilibrio es $x = nl$ y, consecuentemente, $dx = l\,dn = N\,l\,dv$, escriba una expresión para el trabajo de extender una molécula de DNA. (v) Calcule el trabajo de extender una molécula de DNA desde $v = 0$ hasta $v = 1{,}0$. *Sugerencia:* Ud. debe integrar la expresión para w. La tarea puede ser efectuada fácilmente con software matemático. (c) Muestre que para pequeñas extensiones de la cadena, cuando $v \ll 1$, la fuerza de restauración esta dada por

$$F \approx \frac{vkT}{l} = \frac{nkT}{Nl}$$

Sugerencia: Véase el *Apéndice 2* para una revisión de la expansión en serie de las funciones. (d) ¿Es la variación de la fuerza de restauración cuando varía la extensión de la cadena dada en la parte (c) diferente de la predicha por la ley de Hooke? Explique su respuesta.

2.39 No existen recomendaciones dietarias para el consumo de hidratos de carbono. Algunos nutricionistas recomiendan dietas muy desprovistas de hidratos de carbono, en las que el aporte de la energía necesaria la proveen mayoritariamente las grasas. Sin embargo, la recomendación más común es aquella en que al menos el 65% de las calorías de nuestros alimentos provengan de hidratos de carbono. Una porción de $\frac{3}{4}$ de taza de pasta contiene 40 g de hidratos de carbono. ¿Qué porcentaje del requerimiento diario de calorías de una persona sujeta a una dieta de 2 200 Calorías (1 Cal = 1 kcal) representa esta porción?

2.40 El ser humano promedio produce aproximadamente 10 MJ de calor cada día a través de su actividad metabólica. Si un cuerpo humano fuera un sistema aislado de 65 kg de masa con la capacidad calorífica del agua, ¿qué elevación de temperatura debería experimentar el cuerpo? Los cuerpos humanos son sistemas abiertos, y el principal mecanismo de pérdida de calor es a través de la evaporación de agua. ¿Qué masa de agua debería evaporarse cada día para mantener constante la temperatura?

2.41 La glucosa y la fructosa son azúcares simples con la fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$. La sacarosa, o azúcar de mesa, es un azúcar complejo con fórmula molecular $C_{12}H_{22}O_{11}$ que consiste de una unidad de glucosa unida en forma covalente a una unidad de fructosa (la reacción entre glucosa y fructosa para formar sacarosa da como resultado una molécula de agua). (a) Calcule la energía liberada como calor cuando un típico cuadrito de azúcar de mesa de 1,5 g es quemado al aire. (b) ¿A qué nivel podría trepar su energía un cuadrito de azúcar asumiendo que el 25% de la energía se halla disponible para realizar trabajo? (c) La masa de una tableta típica de glucosa es 2,5 g. Calcule la energía liberada como calor cuando una tableta de glucosa se quema al aire. (d) ¿A qué nivel podría trepar su energía un cubo de glucosa asumiendo que el 25% de la misma se halla disponible para realizar trabajo?

2.42 En las células biológicas que poseen pleno suministro de O_2, la glucosa se oxida completamente a CO_2 y H_2O por un proceso llamado *oxidación aeróbica*. Las células musculares pueden ser privadas de O_2 durante el ejercicio vigoroso y, en este caso, una molécula de glucosa es convertida en dos moléculas de ácido láctico ($CH_3CH(OH)COOH$) por un proceso llamado *glucólisis anaeróbica* (véase *Impacto 17.2*). (a) Cuando 0,3212 g de glucosa se quemaron en una bomba calorimétrica de constante calorimétrica 641 JK^{-1} la temperatura se elevó 7,793 K. Calcule (i) la entalpía molar estándar de combustión, (ii) la energía interna estándar de combustión y (iii) la entalpía estándar de formación de glucosa. (b) ¿Cuál es la ventaja biológica (en kilojoules por mol de energía liberada como calor) de la oxidación aeróbica completa comparada con glucólisis anaeróbica a ácido láctico?

2.43 Ud. tiene a su disposición una muestra de polímero P puro y una muestra de P que ha sido recientemente sintetizada en un gran reactor químico y que puede contener impurezas. Describa cómo utilizaría la calorimetría de escaneo diferencial para determinar la composición porcentual en moles de P en la muestra impura que se mencionó.

2.44‡ Los radicales alquilo son intermediarios importantes en la combustión y química atmosférica de los hidrocarburos. Seakins *et al.* (P.W.Seakins, M.J. Pilling, J. T. Niiranen, D. Gutman, y L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* 96, 9847 (1992)) informaron $\Delta_f H°$ para una variedad de radicales alquilo en la fase gaseosa, información que es aplicable a los estudios de pirólisis y reacciones de oxidación de hidrocarburos. Esta información puede ser combinada con datos termodinámicos de los alquenos para determinar la entalpía de reacción para la posible fragmentación de un largo radical alquilo en radicales menores y alquenos. Utilice el siguiente conjunto de datos para calcular la entalpía estándar de reacción para tres destinos posibles del radical *ter*–butilo, a saber, (a) *tert*-$C_4H_9 \rightarrow$ *sec*-C_4H_9, (b) *tert*-$C_4H_9 \rightarrow C_3H_6 + CH_3$, (c) *tert*-$C_4H_9 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$.

Especie:	C_2H_5	*sec*-C_4H_9	*tert*-C_4H_9
$\Delta_f H°$/(kJ mol^{-1})	+121,0	+67,5	+51,3

2.45‡ En 1995, el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) consideró que probablemente, para el año 2100 la temperatura global se elevará en 1,0–3,5 °C, con 2,0 °C como su mejor estimación. Prediga el promedio de elevación en el nivel del mar debido a la expansión térmica del agua de mar en base a la elevación de la temperatura en 1,0 °C, 2,0 °C y 3,5 °C sabiendo que el volumen de los océanos de la Tierra es $1{,}37 \times 10^9$ km^3 y su área superficial es 361×10^6 km^2, e indique las aproximaciones que proporcionan las estimaciones.

2.46‡ La preocupación en torno al peligroso efecto de los clorofluorocarbonos sobre el ozono estratosférico han motivado la búsqueda de nuevos refrigerantes. Una de esas alternativas es 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (refrigerante 123). Younglove y McLinden publicaron un compendio de las propiedades termofísicas de esta sustancia (B.A. Younglove and M. McLinden, J. Phys. Chem. Ref. Data 23,7(1994)), con el cual pueden calcularse las propiedades tales como el coeficiente μ de Joule-Thompson. (a) Calcule μ a 1,00 bar y 50 °C, con $(\partial H/\partial p)_T = -3{,}29 \times 10^{-3}$ J MPa^{-1} mol^{-1} y $C_{p,m} = 110.0$ J K^{-1} mol^{-1}. (b) Calcule el cambio de temperatura que acompañaría la expansión adiabática de 2,0 moles de este refrigerante desde 1,5 bar hasta 0,5 bar a 50°C.

2.47‡ Otro refrigerante alternativo (vea el problema precedente) es 1,1,1,2–tetrafluoroetano (refrigerante HFC–134a). Tillner–Roth y Baehr publicaron un compendio de las propiedades termofísicas de esta sustancia (R. Tillner-Roth y H.D. Baehr, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23, 657(1994)), a partir del cual pueden calcularse las propiedades tales como el coeficiente μ de Joule-Thompson. (a) Calcule μ a 0,100 MPa y 300 K a partir de los siguientes datos (todos referentes a 300K):

p/MPa	0,080	0,100	0,12
Entalpía específica/(kJ kg^{-1})	426,48	426,12	425,76

(La capacidad calorífica específica a presión constante es 0,7649 kJ K^{-1} kg^{-1}.) (b) Calcule μ a 1,00 MPa y 350 K a partir de los siguientes datos (todos referentes a 350 K):

p/MPa	0,80	1,00	1,2
Entalpía específica/(kJ kg^{-1})	461,93	459,12	456,15

(La capacidad calorífica específica a presión constante es 1,039 2 kJ K^{-1} kg^{-1}).

Copyrighted material

3 Segunda ley de la termodinámica

La dirección del cambio espontáneo

3.1 La disipación de la energía

3.2 Entropía

I3.1 Impacto en la ingeniería: refrigeración

3.3 Cambios de entropía que acompañan procesos específicos

3.4 La tercera ley de la termodinámica

Perspectiva desde el sistema

3.5 Las energías de Helmholtz y Gibbs

3.6 Energías de Gibbs estándar de reacción

Combinación de la primera y la segunda ley

3.7 La ecuación fundamental

3.8 Propiedades de la energía interna

3.9 Propiedades de la energía de Gibbs

Listado de conceptos clave

Lecturas recomendadas

Información adicional 3.1: La ecuación de Born

Información adicional 3.2: Gases reales: la fugacidad

Preguntas para el análisis

Ejercicios

Problemas

El propósito de este capítulo es explicar el origen de la espontaneidad de los cambios físicos y químicos. Estudiaremos dos procesos simples y mostraremos cómo definir, medir y utilizar una propiedad, la entropía, para analizar los cambios espontáneos de forma cuantitativa. El capítulo también presenta una importante propiedad termodinámica derivada, la energía de Gibbs, que permite expresar la espontaneidad de un proceso en términos de las propiedades de un sistema. La energía de Gibbs también permite predecir el trabajo máximo no expansivo que un proceso puede realizar. Como hemos visto al comenzar su estudio en el Capítulo 2, una aplicación de la termodinámica consiste en hallar relaciones entre propiedades que uno pensaría que no se encuentran relacionadas. Se pueden establecer numerosas relaciones de este tipo utilizando el hecho de que la energía de Gibbs es una función de estado. También veremos cómo deducir expresiones para las variaciones de la energía de Gibbs con la temperatura y la presión, y cómo formular expresiones que sean válidas para los gases reales. Estas expresiones serán luego de utilidad cuando analicemos el efecto de la temperatura y la presión sobre las constantes de equilibrio.

Algunas cosas ocurren naturalmente, otras no. Un gas se expande para llenar el espacio disponible, un cuerpo caliente se enfría hasta la temperatura de su entorno y una reacción química procede preferentemente en una dirección antes que en la otra. Algún aspecto del mundo determina la dirección **espontánea** del cambio, la dirección del cambio que no requiere que se realice un trabajo para que aquel ocurra. Un gas puede confinarse a un espacio más pequeño, un objeto puede enfriarse utilizando un refrigerador y algunas reacciones pueden llevarse a cabo en el sentido inverso (como en la electrólisis del agua). Sin embargo, ninguno de estos procesos es espontáneo; cada uno debe llevarse a cabo realizando un trabajo. Un punto importante es que, en todo este texto, "espontáneo" debe interpretarse como una *tendencia* natural que puede o no ser evidente en la práctica. La termodinámica no toma en cuenta la velocidad a la cual un cambio espontáneo de hecho ocurre: algunos procesos espontáneos (como la conversión del diamante en grafito) pueden ser tan lentos que la tendencia nunca se evidencia en la práctica, mientras que otros (como la expansión de un gas en el vacío) son casi instantáneos.

En la **segunda ley de la termodinámica** se resume el reconocimiento de dos clases de procesos: espontáneos y no espontáneos. Esta ley puede expresarse de numerosas formas equivalentes. Kelvin formuló un enunciado:

> No es posible un proceso en el cual el único resultado sea la absorción de calor de un reservorio y su conversión total en trabajo.

Por ejemplo, se ha probado que es imposible construir una máquina como la que se muestra en la figura 3.1, en la cual el calor se obtiene a partir de un reservorio caliente y se lo convierte completamente en trabajo. Todas las máquinas térmicas reales tienen una fuente caliente y un sumidero frío; siempre algo de energía se desecha en el sumi-

Material protegido por derechos de autor

dero frío como calor y no se convierte en trabajo. El enunciado de Kelvin es la generalización de una observación de todos los días: nunca se vio que una pelota en reposo sobre una superficie salte espontáneamente hacia arriba. Un salto hacia arriba de la pelota sería equivalente a la conversión del calor de la superficie en trabajo.

Fig. 3.1 El enunciado de Kelvin de la segunda ley niega que sea posible el proceso que aquí se ilustra, en el cual el calor se transforma completamente en trabajo sin que ocurra otra transformación. El proceso no está en conflicto con la primera ley porque la energía se conserva.

La dirección del cambio espontáneo

¿Qué determina la dirección de un cambio espontáneo? No lo hace la energía total del sistema aislado. La primera ley de la termodinámica afirma que la energía se conserva en cualquier proceso, y no podemos desatender ahora esa ley y decir que todo tiende hacia un estado de menor energía: la energía total de un sistema aislado es constante.

¿Es quizás la energía del *sistema* la que tiende hacia un mínimo? Dos argumentos muestran que esto no puede ocurrir de ese modo. Primero, un gas ideal se expande en forma espontánea en el vacío, por lo tanto su energía interna permanece constante mientras esto sucede. Segundo, si la energía de un sistema disminuye durante un cambio espontáneo, la energía de su entorno debe aumentar en la misma proporción (según la primera ley). El aumento de la energía del entorno es un proceso tan espontáneo como la disminución de la energía del sistema.

Cuando ocurre un cambio, la energía total de un sistema aislado permanece constante pero se reparte de diferentes formas. Por consiguiente, ¿puede ser que la dirección del cambio se relacione con la *distribución* de la energía? Veremos que ésta es la idea clave y que los cambios espontáneos están siempre acompañados de disipación de energía.

3.1 La disipación de la energía

Podemos comenzar a comprender el papel de la distribución de la energía pensando en un balón (el sistema) que rebota sobre el suelo (el entorno). La pelota no asciende tan alto después de cada rebote debido a que hay pérdidas inelásticas en los materiales de la pelota y del piso. La energía cinética del movimiento total de la pelota se dispersa en la energía térmica del movimiento de sus partículas y de las del piso sobre el cual golpea. La dirección del cambio espontáneo es hacia un estado en el cual la pelota se encuentre en reposo, con toda su energía disipada como movimiento térmico aleatorio de moléculas en el aire y de los átomos de un piso virtualmente infinito (Fig. 3.2).

Nunca se observará que un balón en reposo sobre un piso caliente comience a rebotar. Para que comience el rebote, se necesitaría que ocurra algo bastante especial. En primer lugar, algo del movimiento térmico de los átomos del piso se debería acumularse en un único y pequeño objeto, la pelota. Esta acumulación requiere la localización espontánea de la energía de miríadas de vibraciones de los átomos del piso en el número mucho menor de átomos que constituyen la pelota (Fig. 3.3). Más aún, mientras que el movimiento térmico es aleatorio, para que la pelota se mueva hacia arriba sus átomos se deben mover todos en la misma dirección. La localización del movimiento desordenado aleatorio en un movimiento ordenado y concertado es tan poco probable que podemos desecharla por ser virtualmente imposible.[1]

Parece que hemos encontrado el hito de los cambios espontáneos: *se trata de la dirección del cambio que conduce a la disipación de la energía total del sistema aislado.* Este principio explica la dirección del cambio de la pelota que rebota, debido a que su energía se dispersa en la forma de movimiento térmico de los átomos del piso. El proceso inverso no es espontáneo, porque es altamente improbable que la energía se localice, lo

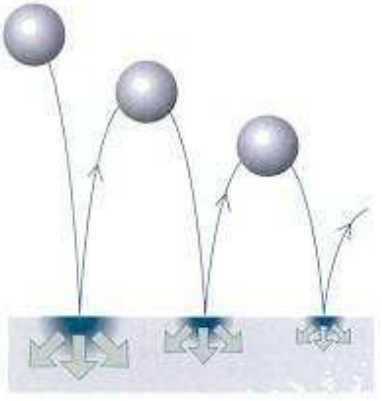


Fig. 3.2 Dirección del cambio espontáneo para un balón que rebota sobre el piso. En cada rebote, parte de su energía se transforma en el movimiento térmico de los átomos del piso y se disipa. Nunca se ha observado, en una escala macroscópica, que ocurra la situación inversa.

[1] Un movimiento concertado, pero en una escala mucho más pequeña, se observa en el movimiento de pequeñas partículas suspendidas en agua (movimiento browniano).

Material protegido por derechos de autor

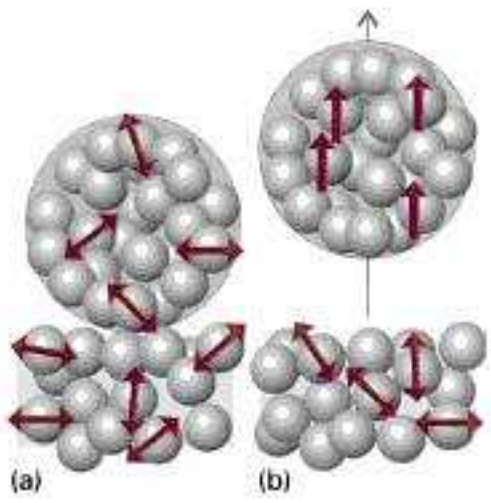


Fig. 3.3 Interpretación molecular de la irreversibilidad expresada por la segunda ley. (a) Un balón en reposo sobre una superficie caliente; los átomos experimentan movimiento térmico (vibración, en este caso), como lo indican las flechas. (b) Para que el balón se mueva hacia arriba, algunos de los movimientos vibratorios aleatorios deberian cambiar hacia un movimiento direccionado coordinado. Tal conversión es altamente improbable.

que conduciría al movimiento uniforme de los átomos de la pelota. Un gas no se contrae en forma espontánea porque, para hacerlo, el movimiento aleatorio de sus moléculas que dispersa la energía cinética por todo el contenedor debería llevar a todas ellas a la misma región del contenedor y en consecuencia, localizar la energía. El cambio opuesto, expansión espontánea, es una consecuencia natural de la energía que se disipa cada vez más a medida que las moléculas de gas ocupan un volumen más grande. Un objeto no se vuelve espontáneamente más caliente que su entorno porque es altamente improbable que los choques de los átomos que vibran en el entorno conduzcan a la localización del movimiento térmico en el objeto. El cambio opuesto, la dispersión de la energía del objeto en su entorno como movimiento térmico, es natural.

Puede parecer muy sorprendente que la dispersión de la energía y la materia, la caída hacia el desorden, puedan llevar a la formación de estructuras ordenadas como los cristales y las proteínas. Sin embargo, a su debido tiempo, veremos que la dispersión de la energía y la materia es responsable de los cambios en todas sus formas.

3.2 Entropía

La primera ley introduce la energía interna, U. La energía interna es una función de estado que nos permite determinar si un cambio es factible: sólo pueden ocurrir aquellos cambios para los cuales la energía interna de un sistema aislado permanece constante. La ley que usualmente identifica la dirección del cambio espontáneo, la segunda ley de la termodinámica, también puede expresarse en términos de otra función de estado, la **entropía**, S. Veremos que la entropía (que definiremos de manera acotada, pero es la medida de la energía que se dispersa en un proceso) permite determinar si se puede pasar de un estado a otro por medio de un cambio espontáneo. La primera ley utiliza a la energía interna para identificar los cambios *permitidos*; la segunda ley utiliza a la entropía para identificar los *cambios espontáneos* entre aquellos cambios permitidos.

La segunda ley de la termodinámica puede expresarse en términos de la entropía:

La entropía de un sistema aislado aumenta en el curso de un proceso espontáneo: $\Delta S_{\text{tot}} > 0$

donde S_{tot} es la entropía total del sistema y de su entorno. Los procesos termodinámicamente irreversibles (como el enfriamiento a la temperatura del entorno y la libre expansión de los gases) son procesos espontáneos y, en consecuencia, deben estar acompañados de un incremento de la entropía total.

(a) Definición termodinámica de la entropía

La definición termodinámica de la entropía se centra en la variación de la entropía, dS, que tiene lugar como resultado de un cambio físico o químico (en general, como resultado de un "proceso"). La definición está inspirada en la idea de que un cambio, en la medida en esté acompañado de la disipación de energía, depende de la cantidad de energía que se transfiere como calor. Como hemos remarcado, el calor estimula el movimiento aleatorio en el entorno. Por otro lado, el trabajo estimula el movimiento uniforme de los átomos en su entorno y por lo tanto no cambia su entropía.

La definición termodinámica de entropía se basa en la expresión

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \qquad [3.1]$$

Para un cambio cuantificable entre dos estados i y f, esta expresión se integra a

$$\Delta S = \int_{\text{i}}^{\text{f}} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \qquad (3.2)$$

Copyrighted material

Es decir, para calcular la diferencia de entropía entre dos estados cualquiera del sistema, encontramos una vía *reversible* entre ellos, e integramos la energía suministrada como calor en cada estado de la vía dividida por la temperatura a la cual ocurre el calentamiento.

Ejemplo desarrollado 3.1 *Cálculo del cambio de entropía para la expansión isotérmica de un gas ideal*

Calcule el cambio de entropía de una muestra de gas ideal cuando se expande en forma isotérmica desde un volumen V_i a un volumen V_f.

Método La definición de entropía nos enseña a encontrar la energía provista como calor para una vía reversible entre los estados inicial y final sin tener en cuenta la manera real en la cual se lleva a cabo el proceso. Una simplificación es considerar que la expansión es isotérmica, por lo que la temperatura es una constante y puede sacarse fuera de la integral en la ec. 3.2. La energía absorbida como calor durante la expansión isotérmica reversible de un gas ideal puede calcularse a partir de $\Delta U = q + w$ y $\Delta U = 0$, lo cual implica que, en general, $q = -w$ y por lo tanto $q_{rev} = -w_{rev}$ para un cambio reversible. El trabajo reversible para una expansión isotérmica se calculó en la Sección 2.3.

Respuesta Dado que la temperatura es constante, la ec. 3.2 se convierte en

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_i^f \mathrm{d}q_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

A partir de la ec. 2.11, sabemos que

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

y se deduce que

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Como ejemplo de aplicación de esta fórmula, cuando el volumen que ocupa 1 mol de moléculas de cualquier gas ideal se duplica a cualquier temperatura constante, $V_f/V_i = 2$ y

$$\Delta S = (1{,}00\ \text{mol}) \times (8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times \ln 2 = +5{,}76\ \text{J K}^{-1}.$$

Nota sobre buenas prácticas De acuerdo con la ec. 3.2, cuando la energía transferida se expresa en joules y la temperatura en kelvins, las unidades de la entropía son joules por kelvin (J K^{-1}). La entropía es una propiedad extensiva. La entropía molar, la entropía dividida por la cantidad de sustancia, se expresa en joules por kelvin por mol ($\text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$).[2] La entropía molar es una propiedad intensiva.

Autoevaluación 3.1 Calcule el cambio de entropía cuando la presión de un gas ideal cambia en forma isotérmica de p_i a p_f. $[\Delta S = nR \ln(p_i/p_f)]$

Podemos utilizar la definición en la ec. 3.1 para formular una expresión para el cambio de entropía del entorno, ΔS_{ent}. Considérese una transferencia infinitesimal de calor $\mathrm{d}q_{ent}$ hacia el entorno. El entorno está formado por un reservorio de volumen constante, de modo que la energía que se le proporciona como calor puede identifi-

[2] Las unidades de la entropía son las mismas que las de la constante de los gases, R, y de la capacidad calorífica molar.

Copyrighted material

carse con el cambio en su energía interna dU_{ent}.[3] La energía interna es una función de estado, y dU_{ent} es una diferencial exacta. Como hemos visto, estas propiedades implican que dU_{ent} es independiente de cómo se logre el cambio y, en particular, no depende de que el proceso sea reversible o irreversible. Por consiguiente, se aplican las mismas consideraciones a dq_{ent} para la cual dU_{ent} es igual. En consecuencia, podemos adaptar la definición en la ec. 3.1 para escribir

$$dS_{ent} = \frac{dq_{ent,rev}}{T_{ent}} = \frac{dq_{ent}}{T_{ent}} \tag{3.3a}$$

Más aún, como la temperatura del entorno es constante cualquiera sea el cambio, para un cambio cuantificable

$$\Delta S_{ent} = \frac{q_{ent}}{T_{ent}} \tag{3.3b}$$

Es decir, podemos calcular los cambios en la entropía del entorno dividiendo el calor transferido por la temperatura a la cual ocurre la transferencia, sin tener en cuenta si el cambio en el sistema se origina en forma reversible o irreversible.

La ec. 3.3 hace muy fácil calcular los cambios en la entropía del entorno que acompañan cualquier proceso. Por ejemplo, para cualquier cambio adiabático, $q_{ent} = 0$, entonces

Para un cambio adiabático; $\Delta S_{ent} = 0$ (3.4)

Esta expresión es cierta, cualquiera sea la forma en que el cambio ocurra (reversible o irreversible), siempre que no se formen sitios calientes en el entorno. Es decir, es cierta en tanto el entorno permanezca en equilibrio interno. Si se forman sitios calientes, entonces la energía localizada puede disiparse en forma espontánea y en consecuencia generar más entropía.

Ejemplo 3.1 *Cálculo del cambio de entropía en el entorno*

Para calcular el cambio de entropía en el entorno cuando 1 mol de $H_2O(l)$ se forma a partir de sus elementos en condiciones estándar a 298 K, utilizamos $\Delta H^\circ = -286$ kJ del cuadro 2.7. La energía que se libera como calor se suministra al entorno, que ahora se considera a presión constante, entonces $q_{ent} = +286$ kJ. Por lo tanto,

$$\Delta S_{ent} = \frac{2{,}86 \times 10^5 \text{ J}}{298 \text{ K}} = +960 \text{ J K}^{-1}$$

Esta reacción fuertemente exotérmica da como resultado un aumento de la entropía del entorno en la medida que la energía se libera como calor dentro de él.

Autoevaluación 3.2 Calcule el cambio de entropía en el entorno cuando 1 mol de $N_2O_4(g)$ se forma a partir de 2 moles de $NO_2(g)$ en condiciones estándar a 298 K.

[-192 J K^{-1}]

Interpretación molecular 3.1 *La visión estadística de la entropía*

La clave para la interpretación de la segunda ley de la termodinámica es la comprensión de que un átomo o una molécula sólo puede poseer ciertas energías, que se denominan "niveles de energía". La agitación térmica continua que las moléculas experimentan en una muestra a $T > 0$ asegura que ellas están distribuidas en los

[3] De manera alternativa, el entorno puede considerarse a presión constante, en cuyo caso podemos considerar equivalente dq_{ent} y dH_{ent}.

Copyrighted material

niveles de energía disponibles. Una molécula particular puede estar en un estado de baja energía en un instante y luego, al momento siguiente, ser excitada a un estado de alta energía. A pesar de que no podemos rastrear el estado energético de una molécula particular, podemos hablar de la **población** del estado, el número promedio de moléculas en cada estado. Estas poblaciones son constantes en el tiempo siempre que la temperatura permanezca constante.

A $T = 0$ sólo se ocupa el nivel de energía más bajo. El aumento de la temperatura excita a algunas moléculas a estados de mayor energía, y a medida que la temperatura sigue aumentando, más y más estados de energía se hacen accesibles (Fig. 3.4). Sin embargo, cualquiera sea la temperatura, siempre hay una población mayor en un estado de baja energía que en uno de alta energía. La única excepción se presenta cuando la temperatura es infinita; entonces todos los estados del sistema se hallan igualmente poblados. Estas observaciones fueron expresadas cuantitativamente por el físico austríaco Ludwig Boltzmann en *la distribución de Boltzmann*:

$$N_i = \frac{Ne^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

donde $k = 1{,}381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$ y N_i es el número de moléculas que se encontrarán en el estado de energía E_i en una muestra de N moléculas de un sistema en equilibrio térmico a una temperatura T. Sin embargo, se debe tener precaución con la interpretación exacta de esta observación, porque a la misma energía le puede corresponder más de un estado; es decir, un nivel de energía puede estar formado por varios estados.

Boltzmann también estableció una relación entre la distribución de las moléculas en los niveles de energía y la entropía. Propuso que la energía de un sistema estaba dada por

$$S = k \ln W \tag{3.5}$$

donde W es el número de *microestados*, la forma en la cual las moléculas de un sistema se pueden ordenar mientras se mantiene constante a la energía total. Cada microestado dura sólo un instante y posee una distribución de moléculas diferente entre los niveles de energía disponibles. Cuando medimos las propiedades de un sistema, estamos midiendo un promedio tomado a partir de los numerosos microestados que el sistema puede ocupar en las condiciones del experimento. El concepto del número de microestados convierte en cuantitativos a los conceptos mal definidos en forma cualitativa de "desorden" y de "dispersión de la materia y de la energía" que se utilizan ampliamente para presentar el concepto de la entropía: una distribución "más desordenada" de energía y materia corresponde a un mayor número de microestados asociados con la misma energía total.

La ecuación 3.5 se conoce como la **fórmula de Boltzmann** y la entropía calculada a partir de ella se denomina **entropía estadística**. Veremos que si $W = 1$, que corresponde a un microestado (sólo una única forma de alcanzar una energía determinada, todas las moléculas se encuentran exactamente en el mismo estado), entonces $S = 0$ porque $\ln 1 = 0$. Sin embargo, si el sistema puede existir en más de un microestado, entonces $W > 1$ y $S > 0$. Pero si pueden participar más moléculas en la distribución de energía, entonces existirán más microestados para una energía total determinada y la entropía será mayor que cuando la energía se confina a un número menor de moléculas. Por lo tanto, el enfoque estadístico de la entropía expresado por la fórmula de Boltzmann es congruente con la consideración anterior de que la entropía se relaciona con la disipación de la energía.

La interpretación molecular de la entropía realizada por Boltzmann también sugiere la definición termodinámica que proporciona la ec. 3.1. Para comprender este punto, considere que las moléculas en un sistema a alta temperatura pueden ocupar un gran número de los niveles de energía disponibles, de modo que una pequeña transferencia adicional de energía en forma de calor conducirá a un cambio

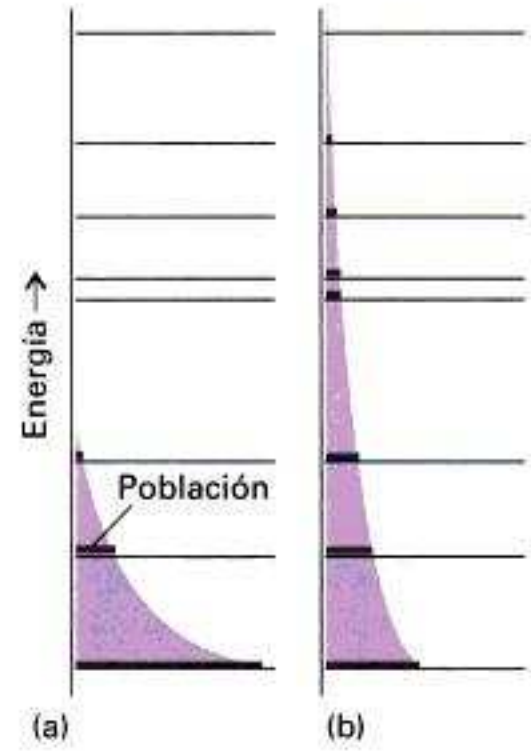


Fig. 3.4 La distribución de Boltzmann predice que la población de un estado disminuye en forma exponencial con la energía del estado. (a) A bajas temperaturas, sólo los estados más bajos se encuentran significativamente poblados; (b) a altas temperaturas, existe una población significativa en los estados de alta energía así como en los estados de baja energía. A temperatura infinita (no se muestra), todos los estados se encuentran igualmente poblados.

Copyrighted material

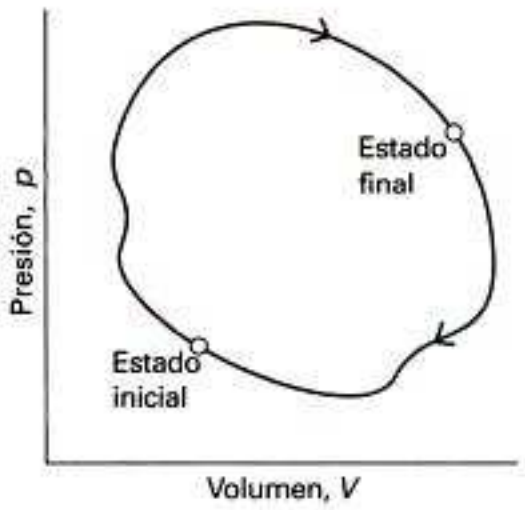


Fig. 3.5 En un ciclo termodinámico, el cambio global en una función de estado (desde un estado inicial a un estado final y, luego, nuevamente hacia el estado inicial) es cero.

relativamente pequeño en el número de los niveles de energía accesibles. En consecuencia, ni el número de microestados ni la entropía del sistema se incrementan en forma apreciable. Por el contrario, las moléculas en un sistema a baja temperatura tienen acceso a un número mucho menor de niveles de energía (a $T = 0$, sólo el nivel más bajo se encuentra accesible) y la transferencia de la misma cantidad de energía por calentamiento aumentará de manera significativa el número de niveles de energía accesibles y el número de microestados. Por consiguiente, el cambio de entropía como consecuencia del calentamiento será mayor cuando la energía se transfiere a un cuerpo frío que cuando se transfiere a un cuerpo caliente. Este argumento sugiere que el cambio en la entropía debe ser inversamente proporcional a la temperatura a la cual ocurre la transferencia, como en la ec. 3.1.

(b) La entropía como una función de estado

La entropía es una función de estado. Para probar esta afirmación, necesitamos mostrar que la integral de dS es independiente de la vía. Para hacerlo, es suficiente probar que la integral de la ec. 3.1 alrededor de un ciclo arbitrario es cero, lo cual garantiza que la entropía es la misma en los estados inicial y final del sistema sin importar cual es la vía que se sigue entre ellos (Fig. 3.5). Es decir, necesitamos demostrar que

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \tag{3.6}$$

donde el símbolo $\oint$ denota la integración alrededor de una vía cerrada. Existen tres pasos en el argumento:

1. Primero, demostrar que la ec. 3.6 es verdadera para un ciclo especial (el "ciclo de Carnot") de un gas ideal
2. Luego, demostrar que el resultado es verdadero cualquiera sea la sustancia de trabajo
3. Finalmente, demostrar que el resultado es cierto para cualquier ciclo

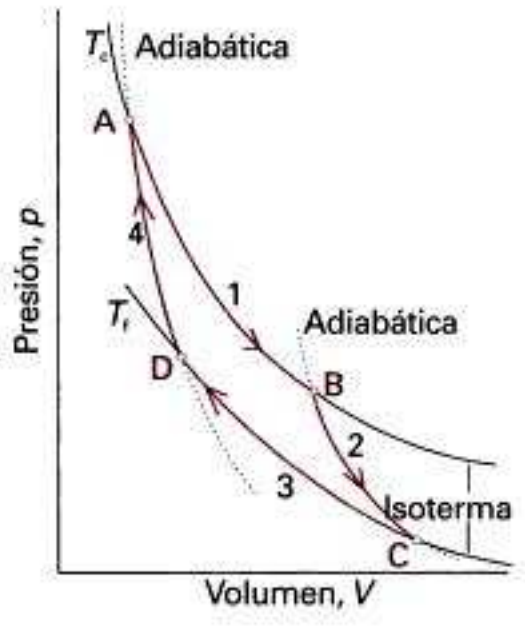


Fig. 3.6 Estructura básica de un ciclo de Carnot. En el Paso 1, existe una expansión isotérmica reversible a la temperatura T_c. El Paso 2 es una expansión adiabática reversible, en la cual la temperatura disminuye desde T_c a T_f. En el Paso 3 existe una compresión isotérmica reversible a T_f, y a ese paso isotérmico le sigue una comprensión adiabática reversible, la cual restituye el sistema a su estado inicial.

Un **ciclo de Carnot**, que lleva ese nombre en honor al ingeniero francés Sadi Carnot, consiste en cuatro etapas reversibles (Fig. 3.6):

1. Expansión isotérmica reversible desde A hasta B a T_c; el cambio de entropía es q_c/T_c, donde q_c es la energía que se aplica al sistema en forma de calor a partir de una fuente caliente.

2. Expansión adiabática desde B hasta C. Nada de la energía sale del sistema en forma de calor, por lo tanto el cambio de entropía es cero. En el curso de esta expansión, la temperatura disminuye de T_c a T_f, la temperatura del sumidero frío.

3. Compresión isotérmica reversible desde C hasta D a T_f. Se libera energía en forma de calor hacia el sumidero frío; el cambio en la entropía del sistema es q_f/T_f; en esta expresión q_f es negativa.

4. Compresión reversible adiabática desde D hasta A. No ingresa energía en el sistema en forma de calor, por lo tanto el cambio en la entropía es cero. La temperatura aumenta de T_f a T_c.

El cambio total de la entropía alrededor del ciclo es

$$\oint dS = \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_f}{T_f}$$

Sin embargo, vemos en la *Justificación 3.1* que, para un gas ideal:

$$\frac{q_c}{q_f} = -\frac{T_c}{T_f} \tag{3.7}_{rev}$$

La sustitución con esta expresión en la ecuación anterior da como resultado cero a la derecha, que es lo que queríamos probar.

Copyrighted material

Justificación 3.1 *El calentamiento que acompaña a la expansión adiabática reversible*

Esta *Justificación* se fundamenta en el hecho de que las dos temperaturas en la ec. 3.7 están en la misma adiabática en la figura 3.6. Como se explicó en el Ejemplo desarrollado 3.1, para un gas ideal:

$$q_c = nRT_c \ln\frac{V_B}{V_A} \qquad q_f = nRT_f \ln\frac{V_D}{V_C}$$

A partir de las relaciones entre temperatura y volumen para los procesos adiabáticos reversibles (ec. 2.28):

$$V_A T_c^c = V_D T_f^c \qquad V_c T_f^c = V_B T_c^c$$

La multiplicación miembro a miembro de estas expresiones da

$$V_A V_c T_c^c T_f^c = V_D V_B T_c^c T_f^c$$

la cual se simplifica a

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

En consecuencia,

$$q_f = nRT_f \ln\frac{V_D}{V_C} = nRT_f \ln\frac{V_A}{V_B} = -nRT_f \ln\frac{V_B}{V_A}$$

y por lo tanto

$$\frac{q_c}{q_f} = \frac{nRT_c \ln(V_B/V_A)}{-nRT_f \ln(V_B/V_A)} = -\frac{T_c}{T_f}$$

como en la ec. 3.7.

En el segundo paso, necesitamos demostrar que la ec. 3.7 se aplica a cualquier material, aunque no sea un gas ideal (éste es el motivo por el cual no hemos utilizado la notación con °). Comenzaremos este paso de la explicación presentando a la **eficiencia,** ε (épsilon), de una máquina térmica:

$$\varepsilon = \frac{\text{trabajo realizado}}{\text{calor absorbido}} = \frac{|w|}{q_c} \qquad [3.8]$$

La definición implica que, cuanto mayor sea el trabajo realizado para un suministro de calor determinado desde un reservorio caliente, mayor será la eficiencia de la máquina. Podemos expresar la definición en términos sólo de transacciones de calor, porque (como se ve en la Fig. 3.7) la energía suministrada como trabajo por la máquina es la diferencia entre la energía suministrada como calor por el reservorio caliente y la que regresa al reservorio frío:

$$\varepsilon = \frac{q_c + q_f}{q_c} = 1 + \frac{q_f}{q_c} \qquad (3.9)$$

(Recuérdese que $q_f < 0$.) Luego, se deduce a partir de la ec. 3.7 que

$$\varepsilon_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \qquad (3.10)_{rev}$$

Ahora podemos generalizar esta conclusión. La segunda ley de la termodinámica implica que *todas las máquinas reversibles tienen la misma eficiencia sin importar su construcción*. Para ver la verdad de esta afirmación, supóngase que dos máquinas reversibles están acopladas y trabajan entre los mismos dos reservorios (Fig. 3.8). Las sustancias de

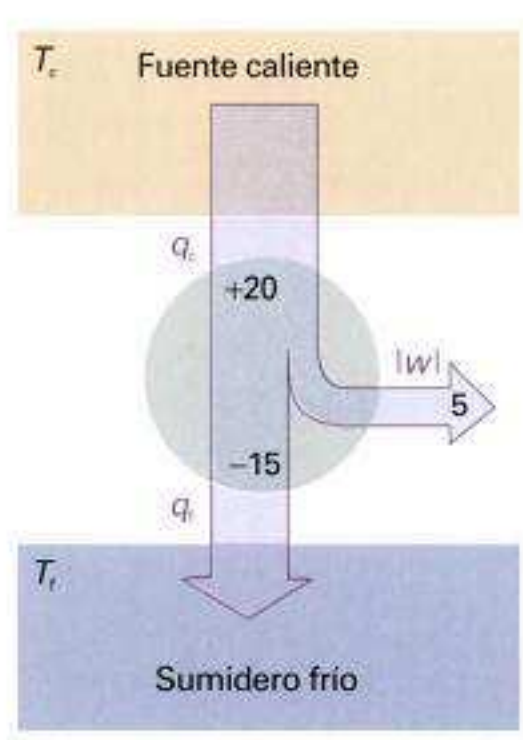


Fig. 3.7 Supóngase que se suministra una energía q_c (por ejemplo, 20 kJ) a una máquina, y que ésta pierde q_f (p. ej., q_f = −15 kJ) que se descarta en un reservorio frío. El trabajo realizado por la máquina es igual a $q_c + q_f$ (por ejemplo, 20 kJ + (−15 kJ) = 5 kJ). La eficiencia es el trabajo realizado dividido por la energía suministrada como calor a partir de la fuente de calor.

Copyrighted material

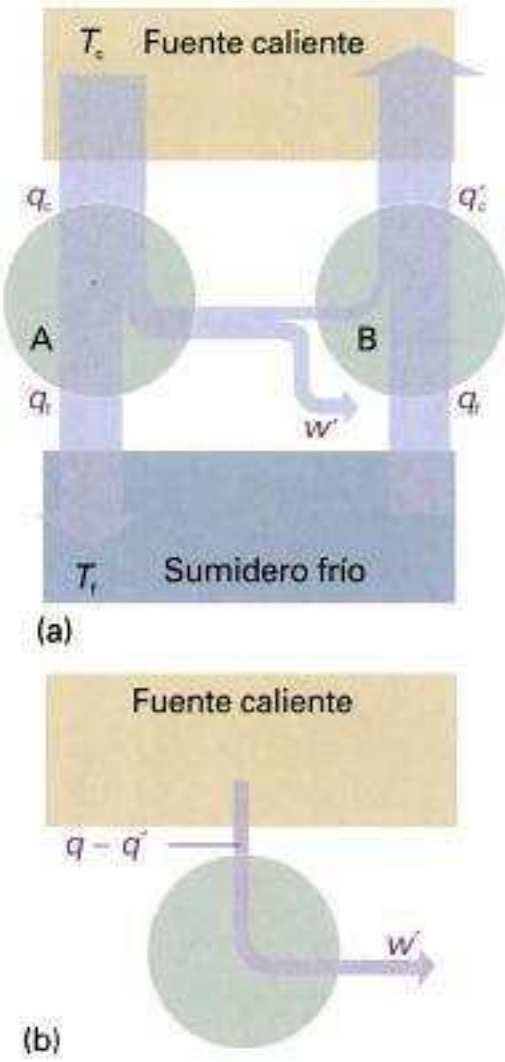


Fig. 3.8 (a) La demostración de la equivalencia de las eficiencias de todas las máquinas reversibles que trabajan entre los mismos reservorios térmicos se fundamenta en el flujo de energía que se representa en este diagrama. (b) El efecto neto de los procesos es la conversión de calor en trabajo sin que exista la necesidad de un sumidero frío: esto se contrapone con el enunciado de Kelvin de la segunda ley.

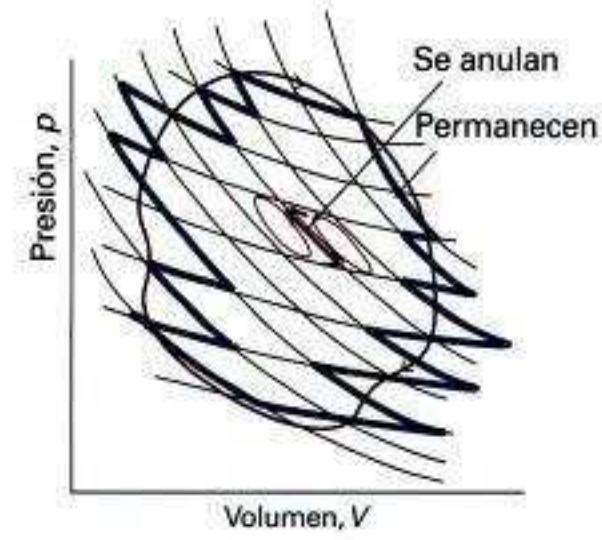


Fig. 3.9 Un ciclo general puede dividirse en pequeños ciclos de Carnot. La coincidencia es exacta en el límite de los ciclos infinitesimalmente pequeños. Las vías se cancelan en el interior del conjunto, y sólo permanece el perímetro, una aproximación cada vez mejor al ciclo verdadero a medida que el número de ciclos aumenta. Dado que el cambio de la entropía alrededor de cada ciclo individual es cero, la integral de la entropía alrededor del perímetro también es cero.

trabajo y los detalles de construcción de las dos máquinas son completamente arbitrarios. Inicialmente, supóngase que la máquina A es más eficiente que la B y que elegimos un conjunto de controles que hacen que la máquina B adquiera energía en forma de calor q_f a partir del reservorio frío y libere cierta cantidad de energía en forma de calor dentro del reservorio caliente. Sin embargo, como la máquina A es más eficiente que la B, no todo el trabajo que produce A es necesario para ese proceso, y la diferencia puede utilizarse para realizar trabajo. El resultado neto es que el reservorio frío no cambia, el trabajo se ha realizado y el reservorio caliente ha perdido cierta cantidad de energía. Este resultado es contrario a la afirmación de Kelvin de la segunda ley, porque algo de calor se ha convertido en forma directa en trabajo. En términos moleculares, el movimiento térmico aleatorio del reservorio caliente se ha convertido en el movimiento ordenado característico del trabajo. Debido a que la conclusión es contraria a la experiencia, la suposición inicial de que las máquinas A y B pueden tener diferentes eficiencias debe ser falsa. Se deduce que la relación entre las transferencias de calor y las temperaturas también deben ser independientes del material de trabajo, y por lo tanto que la ec. 3.7 es siempre cierta para cualquier sustancia involucrada en un ciclo de Carnot.

Para el paso final de esta argumentación, tendremos en cuenta que se puede encontrar una aproximación a cualquier ciclo reversible mediante un conjunto de ciclos de Carnot, y que la integral circular alrededor de un ciclo arbitrario es la suma de las integrales alrededor de cada uno de los ciclos de Carnot (Fig. 3.9). Esta aproximación se vuelve exacta para los ciclos individuales infinitesimales. El cambio de entropía alrededor de cada ciclo individual es cero (como se demostró antes), por lo que la suma de los cambios de entropía para todos los ciclos es cero. Sin embargo, en la suma, el cambio de entropía a lo largo de cualquier vía individual se cancela con el cambio de entropía a lo largo de la vía que comparte con el ciclo vecino. En consecuencia, todos los cambios de entropía se cancelan, excepto aquellos a lo largo del perímetro del ciclo total. Es decir,

$$\sum_{\text{todos}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{perímetro}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Copyrighted material

En el límite, para ciclos infinitesimales, los bordes que no se cancelan de los ciclos de Carnot coinciden con el ciclo total de forma exacta, y la suma se convierte en una integral. En consecuencia, se deduce inmediatamente la ec. 3.6. Este resultado implica que dS es una diferencial exacta y, por lo tanto, S es una función de estado.

IMPACTO EN LA INGENIERÍA

I3.1 Refrigeración

El análisis que sigue es la base de la evaluacion termodinámica de la potencia necesaria para enfriar los objetos en los refrigeradores. Primero, tendremos en cuenta el trabajo que se requiere para enfriar un objeto y nos referiremos a la figura 3.10.

Cuando una energía $|q_f|$ se elimina a partir de una fuente fría a una temperatura T_f y luego se deposita en un sumidero más caliente a una temperatura T_c, como ocurre en un refrigerador común, el cambio de entropía es

$$\Delta S = -\frac{|q_f|}{T_f} + \frac{|q_f|}{T_c} < 0$$

El proceso no es espontáneo porque no se genera suficiente entropía en el sumidero caliente como para superar la pérdida de entropía a partir de la fuente caliente. Para generar más entropía, se debe agregar energía a la corriente que ingresa al sumidero caliente. Nuestra tarea es encontrar la mínima energía que es necesario suministrar. El resultado se expresa como el *coeficiente de rendimiento*, c:

$$c = \frac{\text{energía transferida como calor}}{\text{energía transferida como trabajo}} = \frac{|q_f|}{|w|}$$

Cuanto menor es el trabajo requerido para alcanzar una transferencia determinada, mayor es el coeficiente de rendimiento y más eficiente es el refrigerador.

Dado que $|q_f|$ se elimina de la fuente fría y el trabajo $|w|$ se agrega a la corriente de energía, la energía que se deposita como calor en el sumidero caliente es $|q_c| = |q_f| + |w|$. Por lo tanto,

$$\frac{1}{c} = \frac{|q_c| - |q_f|}{|q_f|} = \frac{|q_c|}{|q_f|} - 1$$

Ahora podemos utilizar la ec. 3.7 para expresar este resultado sólo en términos de temperatura, lo cual es posible si la transferencia se realiza en forma reversible. Esta sustitución conduce a

$$c = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

para un coeficiente de rendimiento termodinámicamente óptimo. Para un refrigerador que sustrae calor a partir de agua helada ($T_f = 273$ K) en un ambiente común ($T_c = 293$ K), $c = 14$, entonces para eliminar 10 kJ (suficiente como para congelar 30 g de agua) se requiere transferir, al menos, 0,71 kJ como trabajo. Por supuesto, en la práctica los refrigeradores tienen un coeficiente de rendimiento menor.

El trabajo necesario para *mantener* una temperatura baja es también importante para diseñar refrigeradores. Ningún aislamiento térmico es perfecto, por lo tanto siempre hay un flujo de energía en forma de calor que ingresa a la muestra a una velocidad proporcional a la diferencia de temperatura. Si la velocidad a la cual la energía ingresa se escribe $A(T_c - T_f)$ donde A es una constante que depende del tamaño de la muestra y de los detalles de la aislación, entonces la menor potencia, P, que se requiere para mantener la diferencia de temperatura original mediante el bombeo hacia afuera de la energía por medio del calentamiento del entorno es

$$P = \frac{1}{c} \times A(T_c - T_f) = A \times \frac{(T_c - T_f)^2}{T_f}$$

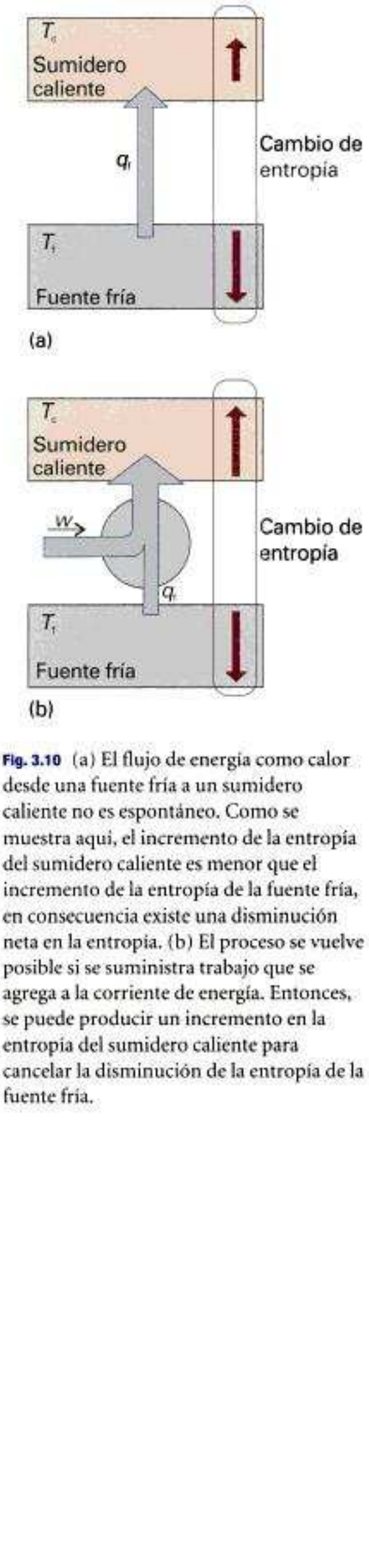


Fig. 3.10 (a) El flujo de energía como calor desde una fuente fría a un sumidero caliente no es espontáneo. Como se muestra aqui, el incremento de la entropía del sumidero caliente es menor que el incremento de la entropía de la fuente fría, en consecuencia existe una disminución neta en la entropía. (b) El proceso se vuelve posible si se suministra trabajo que se agrega a la corriente de energía. Entonces, se puede producir un incremento en la entropía del sumidero caliente para cancelar la disminución de la entropía de la fuente fría.

Copyrighted material

Vemos que la potencia es proporcional al cuadrado de la diferencia de temperatura que estamos tratando de mantener. Por esta razón, es más caro hacer funcionar a los equipos de aire acondicionado en días cálidos que en días templados.

(c) La temperatura termodinámica

Supóngase que tenemos una máquina que se encuentra trabajando en forma reversible entre una fuente de calor a una temperatura T_c y un sumidero frío a una temperatura T; entonces sabemos de la ec. 3.10 que

$$T = (1 - \varepsilon)T_c \tag{3.11}$$

Comentario 3.1
El punto triple de una sustancia representa el conjunto de condiciones en las cuales las tres fases coexisten en equilibrio. Para el agua, el punto triple tiene lugar a 273,16 K y 611 Pa. Para más detalles, véase Sección 4.2.

Esta expresión le permitió a Kelvin definir la **escala de temperatura termodinámica** en términos de la eficiencia de una máquina térmica. El cero de la escala se encuentra para una eficiencia de Carnot igual a 1. El tamaño de la unidad es completamente arbitrario, pero en la escala de Kelvin se define al establecer que la temperatura del punto triple del agua es 273,16 K exactamente. Entonces, si la máquina térmica tiene una fuente caliente en el punto triple del agua, la temperatura del sumidero frío (el objeto que deseamos medir) se determina por medio de la medición de la eficiencia de la máquina. Este resultado es independiente de la sustancia con la que se trabaja.

(d) Desigualdad de Clausius

Ahora demostraremos que la definición de entropía coincide con la segunda ley. Para comenzar, recordaremos que el flujo de energía en forma de trabajo es mayor en condiciones reversibles que en condiciones irreversibles. Es decir, $-dw_{rev} \geq -dw$, o $dw - dw_{rev} \geq 0$. Debido a que la energía interna es una función de estado, su cambio es el mismo para las vías irreversibles que reversibles entre los mismos dos estados; entonces, también podemos escribir:

$$dU = dq + dw = dq_{rev} + dw_{rev}$$

De esto surge que $dq_{rev} - dq = dw - dw_{rev} \geq 0$, o $dq_{rev} \geq dq$, y por lo tanto $dq_{rev}/T \geq dq/T$. Ahora utilizaremos la definición termodinámica de la entropía (ec. 3.1; $dS = dq_{rev}/T$) para escribir

$$dS \geq \frac{dq}{T} \tag{3.12}$$

Esta expresión es la **desigualdad de Clausius**, que ha demostrado tener gran importancia para la argumentación de la espontaneidad de las reacciones químicas, como veremos en la Sección 3.5.

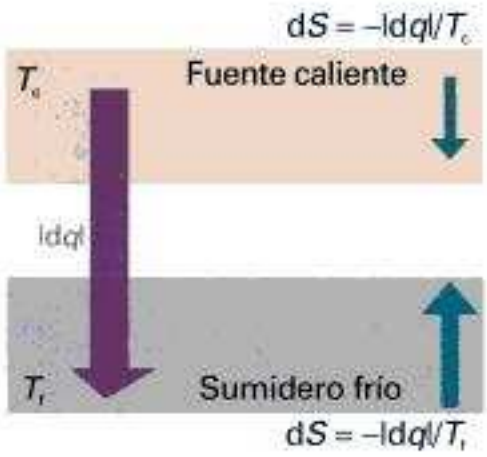


Fig. 3.11 Cuando la energía en forma de calor deja un reservorio caliente, la entropía del reservorio disminuye. Cuando la misma cantidad de energía ingresa a un reservorio más frío, la entropía aumenta en una cantidad mayor. Por lo tanto, existe, globalmente, un incremento de la entropía y el proceso es espontáneo. Los cambios relativos de la entropía se indican según el tamaño de las flechas.

Ejemplo 3.2 *Enfriamiento espontáneo*

Considérese la transferencia de calor de un sistema –la fuente caliente– a una temperatura T_c a otro sistema –el sumidero frío– a una temperatura T_f (Fig. 3.11). Cuando $|dq|$ escapa de la fuente caliente ($dq_c < 0$), la desigualdad de Clausius implica que $dS \geq dq_c/T_c$. Cuando $|dq|$ ingresa al sumidero frío la desigualdad de Clausius implica que $dS \geq dq_f/T_f$ (con $dq_f > 0$). En consecuencia, la ecuación global es

$$dS \geq \frac{dq_c}{T_c} + \frac{dq_f}{T_f}$$

Sin embargo, $dq_c = -dq_f$, entonces

$$dS \geq -\frac{dq_f}{T_c} + \frac{dq_f}{T_f} = dq_f\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c}\right)$$

la cual es positiva (debido a que $dq_f > 0$ y $T_c \geq T_f$). Por lo tanto, el enfriamiento (la transferencia de calor de caliente a frío) es espontáneo, como conocemos a partir de la experiencia.

Copyrighted material

Ahora supondremos que el sistema está aislado de su entorno, entonces $dq = 0$. La desigualdad de Clausius implica que

$$dS \geq 0$$

y concluimos que *en un sistema aislado la entropía no puede disminuir cuando ocurre un cambio espontáneo*. Esta afirmación encierra el contenido de la segunda ley.

3.3 Cambios de entropía que acompañan procesos específicos

Ahora veremos cómo calcular los cambios de entropía que acompañan una variedad de procesos básicos.

(a) Expansión

Establecimos en el Ejemplo desarrollado 3.1 que el cambio de la entropía de un gas ideal que se expande en forma isotérmica de V_i a V_f es

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.13)^\circ$$

Dado que S es una función de estado, el valor de ΔS *del sistema* es independiente de la vía entre los estados inicial y final; por lo tanto, esta expresión se aplica si el cambio de estado ocurre de manera tanto reversible como irreversible. En la figura 3.12 se representa la dependencia logarítmica de la entropía con el volumen.

Sin embargo, el cambio *total* de la entropía depende de cómo ocurra el cambio. Para cualquier proceso $dq_{ent} = -dq$, y para un cambio reversible utilizamos la expresión del Ejemplo 3.1 desarrollado; en consecuencia, a partir de la ec. 3.3b

$$\Delta S_{ent} = \frac{q_{ent}}{T} = -\frac{q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.14)^\circ_{rev}$$

Este cambio es el negativo del cambio en el sistema; por lo tanto, podemos concluir que $\Delta S_{tot} = 0$, que es lo que deberíamos esperar para un proceso reversible. Si la expansión isotérmica ocurre en forma libre ($w = 0$) e irreversible, entonces $q = 0$ (porque $\Delta U = 0$). En consecuencia, $\Delta S_{ent} = 0$ y el cambio total de entropía está dado por la ec. 3.13:

$$\Delta S_{tot} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.15)^\circ$$

En este caso, $\Delta S_{tot} > 0$, como se esperaría de un proceso irreversible.

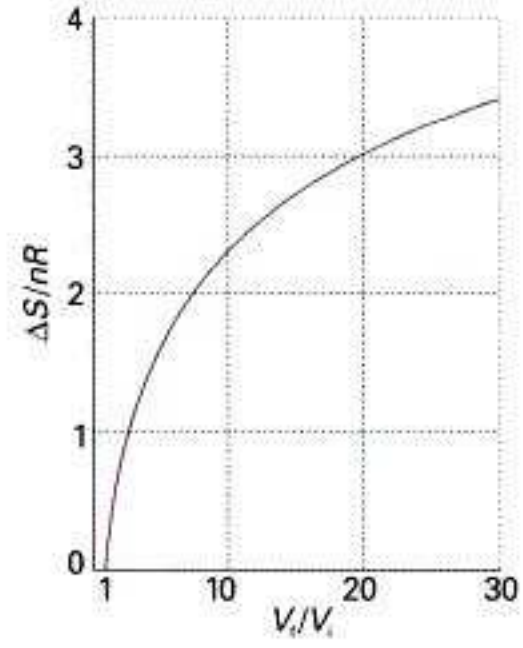


Fig. 3.12 Incremento logarítmico en la entropía de un gas ideal mientras se expande en forma isotérmica.

Exploración Evalúe el cambio de la entropía que acompaña la expansión de 1,00 mol de $CO_2(g)$ desde 0,001 m^3 hasta 0,010 m^3 a 298 K, considerado como un gas de van der Waals.

(b) Transición de fase

El grado de dispersión de materia y energía cambia cuando una sustancia se congela o hierve como resultado de los cambios que ocurren en el orden en el cual las moléculas se empaquetan juntas y en la medida en que la energía se localiza o disipa. En consecuencia, deberíamos esperar que la transición se encuentre acompañada de un cambio de entropía. Por ejemplo, cuando una sustancia se evapora, una fase condensada compacta cambia a un gas muy disperso, y se espera que la entropía de la sustancia aumente considerablemente. La entropía de un sólido también aumenta cuando éste se transforma en líquido o cuando un líquido se transforma en gas.

Considérese un sistema y su entorno a la **temperatura normal de transición**, T_{trs}, la temperatura a la cual dos fases están en equilibrio a 1 atm. Esta temperatura es 0°C (273 K) para el hielo en equilibrio con agua líquida a 1 atm, y a 100°C (373 K) para el agua en equilibrio con su vapor a 1 atm. A la temperatura de transición, cualquier transferencia de energía como calor entre el sistema y su entorno es reversible porque

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 3.1* Entropías estándar (y temperaturas) de transición de fase, $\Delta_{trs}S^{\ominus}/(J\,K^{-1}\,mol^{-1})$

	Fusión (a T_f)	Ebullición (a T_e)
Argón, Ar	14,17 (a 83,8 K)	74,53 (a 87,3 K)
Benceno, C_6H_6	38,00 (a 279 K)	87,19 (a 353 K)
Agua, H_2O	22,00 (a 273,15 K)	109,0 (a 373,15 K)
Helio, He	4,8 (a 8 K y 30 bar)	19,9 (a 4,22K)

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*

Cuadro sinóptico 3.2* Las entropías estándar de vaporización de los líquidos

	$\Delta_{vap}H^{\ominus}/(kJ\,mol^{-1})$	$\theta_e/°C$	$\Delta_{vap}S^{\ominus}/(J\,K^{-1}\,mol^{-1})$
Benceno	30,8	80,1	87,2
Tetracloruro de carbono	30	76,7	85,8
Ciclohexano	30,1	80,7	85,1
Sulfuro de hidrógeno	18,7	−60,4	87,9
Metano	8,18	−161,5	73,2
Agua	40,7	100,0	109,1

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*

las dos fases del sistema están en equilibrio. Dado que a presión constante $q = \Delta_{trs}H$, el cambio en la entropía molar del sistema es[4]

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \tag{3.16}$$

Si la transición de fase es exotérmica ($\Delta_{trs}H < 0$, como en la congelación y la condensación), entonces el cambio de entropía es negativo. Esta disminución en la entropía es congruente con la concentración de materia y energía que acompaña la formación de un sólido a partir de un líquido o de un líquido a partir de un gas. Si la transición es endotérmica ($\Delta_{trs}H > 0$, como en la fusión o en la evaporación) el cambio de entropía es positivo, lo cual es congruente con la dispersión de materia y energía en el sistema.

En el cuadro 3.1 se enumeran algunas entropías de transición experimentales. El cuadro 3.2 enumera con mayor detalle las entropías estándar de evaporación de varias sustancias líquidas y sus puntos de ebullición. Una característica interesante de estos datos es que una amplia variedad de líquidos tiene aproximadamente la misma entropía estándar de vaporización (alrededor de 85 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$): esta observación empírica se denomina **regla de Trouton.**

Interpretación molecular 3.2 *Regla de Trouton*

La explicación de la regla de Trouton es que cuando los líquidos se evaporan y se convierten en gas, se producen cambios similares en el volumen (que se acompañan de un cambio en el número de microestados accesibles). Por consiguiente, se puede esperar que todos los líquidos tengan una entropía estándar de evaporación similar.

[4] Recuérdese de la Sección 2.7 que $\Delta_{trs}H$ es un cambio de entalpía por mol de sustancia; en consecuencia $\Delta_{trs}S$ es también una cantidad molar.

Copyrighted material

Los líquidos que muestran una desviación significativa de la regla de Trouton lo hacen a expensas de fuertes interacciones moleculares que restringen el movimiento molecular. Por lo tanto, cuando estos líquidos se convierten en vapor existe una mayor dispersión de energía y materia que la que tendría lugar para un líquido en el cual el movimiento molecular es menos restringido. Un ejemplo es el agua, donde la gran entropía de evaporación refleja la presencia de la estructura que surge de los puentes de hidrógeno en el líquido. Los puentes de hidrógeno tienden a organizar a las moléculas en el líquido, de modo que éstas se encuentran en un ordenamiento menos aleatorio que, por ejemplo, las moléculas en sulfuro de hidrógeno líquido (en el cual no hay puentes de hidrógeno).

El metano tiene una inusual baja entropía de evaporación. La razón de esto, en parte, es que la entropía del gas en sí mismo es ligeramente baja (186 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K), mientras que la entropía del N_2 en las mismas condiciones es de 192 J K^{-1} mol^{-1}. Como veremos en el Capítulo 13, es difícil excitar a las moléculas pequeñas para que roten; de esta manera, sólo unos pocos estados de rotación se encuentran accesibles a temperatura ambiente y, en consecuencia, es bajo el número de niveles de energía de rotación entre los cuales la energía se puede dispersar.

Ejemplo 3.3 *Utilización de la regla de Trouton*

Dado que no existen puentes de hidrógeno en el bromo líquido y que no es esperable que el Br_2, una molécula pesada, presente una conducta inusual en fase gaseosa, es probablemente seguro utilizar la regla de Trouton. Para predecir la entalpía molar estándar de evaporación del bromo, que hierve a 59,2°C, utilizamos la regla en la fórmula

$$\Delta_{vap}H^\circ = T_e \times (85\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}).$$

La sustitución con los datos entonces resulta en

$$\Delta_{vap}H^\circ = (332{,}4\ \text{K}) \times (85\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) = +2{,}8 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1} = +28\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

El valor experimental es +29,45 kJ mol^{-1}.

Autoevaluación 3.3 Prediga la entalpía de evaporación del etano a partir de su punto de ebullición, –88,6°C. [16 kJ mol^{-1}]

(c) Calentamiento

Podemos utilizar la ec. 3.2 para calcular la entropía de un sistema a una temperatura T_f a partir del conocimiento de su entropía a una temperatura T_i y del calor que se aplica para cambiar su temperatura de un valor a otro:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T} \qquad (3.17)$$

Prestaremos especial atención al cambio de entropía cuando el sistema está sometido a presión constante (como la presión atmosférica) durante el calentamiento. Entonces, a partir de la definición de la capacidad calorífica a presión constante (ec. 2.22), $dq_{rev} = C_p dT$ siempre que el sistema no esté realizando un trabajo no expansivo. En consecuencia, a presión constante:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T} \qquad (3.18)$$

La misma expresión se aplica a volumen constante, pero se reemplaza C_p por C_V. Cuando C_p es independiente de la temperatura en el intervalo de temperatura de interés, se la puede sacar fuera de la integral y obtener

Copyrighted material

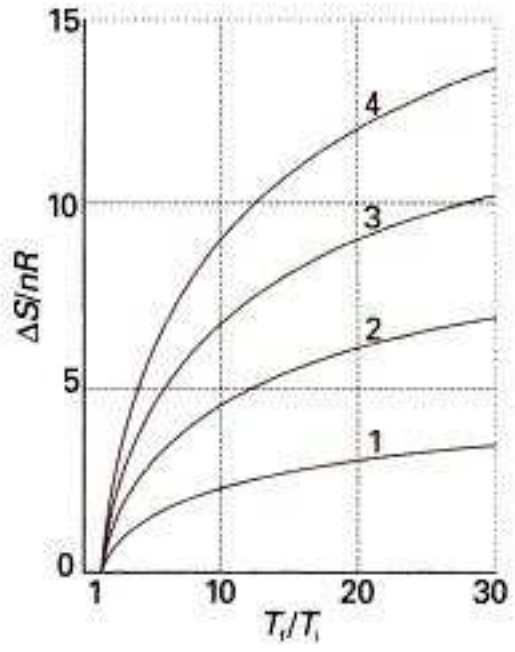


Fig. 3.13 Incremento logarítmico en la entropía de una sustancia cuando se calienta a un volumen constante. Las diferentes curvas corresponden a los diferentes valores de la capacidad calorífica a volumen constante (la cual se asume como constante en todo el intervalo de temperatura) expresado como $C_{V,m}/R$.

Exploración Grafique el cambio en la entropía de un gas ideal de (a) átomos, (b) rotores lineales, (c) rotores no lineales cuando la muestra se calienta en el mismo intervalo bajo condiciones de (i) volumen constante, (ii) presión constante.

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \qquad (3.19)$$

con una expresión similar para el calentamiento a volumen constante. La dependencia logarítmica de la entropía de la temperatura se ilustra en la figura 3.13.

Ejemplo desarrollado 3.2 *Cálculo del cambio de entropía*

Calcúlese el cambio de entropía cuando se deja expandir argón a 25°C y 1 bar en un contenedor de un volumen de 0,5 dm^3 a un volumen de 1 dm^3 y simultáneamente calentado a 100°C.

Método Dado que S es una función de estado, tenemos la libertad de elegir la vía más conveniente a partir del estado inicial. Una de esas vías es una expansión isotérmica reversible hasta volumen final, seguida del calentamiento reversible a volumen constante hasta la temperatura final. El cambio de entropía en el primer paso está dado por la ec. 3.13 y el del segundo paso por la ec. 3.19, puesto que C_V (que sustituye a C_p) es independiente de la temperatura. En cada caso necesitamos conocer n, la cantidad de moléculas de gas, que podemos calcular a partir de la ecuación para un gas ideal y los datos del estado inicial: $n = p_i V_i / RT_i$. La capacidad calorífica a volumen constante está dada por el teorema de la equipartición como $\frac{3}{2}R$. (El teorema de la equipartición es confiable para gases monoatómicos: para los demás, en general se utilizan datos experimentales como los del cuadro 2.7, y se convierten en el valor a volumen constante utilizando $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.)

Respuesta Teniendo en cuenta que $n = p_i V_i / RT_i$, a partir de la ec. 3.13

$$\Delta S(\text{Paso 1}) = \left(\frac{p_i V_i}{RT_i}\right) \times R \ln \frac{V_f}{V_i} = \frac{p_i V_i}{T_i} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

El cambio de entropía en el segundo paso, de 298 K a 373 K a volumen constante, es

$$\Delta S(\text{Paso 2}) = \left(\frac{p_i V_i}{RT_i}\right) \times \tfrac{3}{2} R \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{p_i V_i}{T_i} \ln \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2}$$

El cambio total de la entropía, la suma de estos dos cambios, es

$$\Delta S = \frac{p_i V_i}{T_i} \ln \frac{V_f}{V_i} + \frac{p_i V_i}{T_i} \ln \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2} = \frac{p_i V_i}{T_i} \ln \left\{ \frac{V_f}{V_i} \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{3/2} \right\}$$

En este punto sustituimos las variables por los datos y obtenemos (utilizando 1 Pa m^3 = 1 J)

$$\Delta S = \frac{(1{,}00 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (0{,}500 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{298 \text{ K}} \ln \left\{ \frac{1{,}000}{0{,}500} \left(\frac{373}{298}\right)^{3/2} \right\}$$

$$= +0{,}173 \text{ J K}^{-1}$$

Nota sobre buenas prácticas Es aconsejable resolver el problema con la mayor generalidad posible antes de introducir los datos numéricos de modo que, si se lo requiere, la fórmula puede ser utilizada para otros datos; además, se evitan errores de redondeo.

Autoevaluación 3.4 Calcule el cambio de entropía cuando la misma muestra inicial se comprime a 0,050 dm^3 y se enfría a –25°C. [$-0{,}44 \text{ J K}^{-1}$]

Copyrighted material

(d) La medida de la entropía

La entropía de un sistema a una temperatura T se relaciona con su entropía a $T = 0$ mediante la medición de su capacidad calorífica C_p a diferentes temperaturas y calculando la integral en la ec. 3.18, con la precaución de agregar la entropía de transición ($\Delta_{trs}H/T_{trs}$) para cada fase de la transición entre $T = 0$ y la temperatura de interés. Por ejemplo, si una sustancia se funde a una temperatura T_f y hierve a una temperatura T_e, entonces su entropía por encima de su temperatura de ebullición está dada por

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(\mathrm{s})\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p(\mathrm{l})\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta_{vap}H}{T_e} + \int_{T_e}^{T} \frac{C_p(\mathrm{g})\mathrm{d}T}{T} \qquad (3.20)$$

Todas las propiedades requeridas, excepto $S(0)$, pueden medirse en forma calorimétrica, y las integrales pueden calcularse en forma gráfica o, como hoy en día es más usual, ajustando un polinomio a los datos e integrándolo en forma analítica. El primer procedimiento se muestra en la figura 3.14: el área bajo la curva de C_p/T en función de T es la integral requerida. Dado que $\mathrm{d}T/T = \mathrm{d}\ln T$, un procedimiento alternativo es evaluar el área bajo un gráfico de C_p en función de $\ln T$.

Un problema con la determinación de la entropía es la dificultad de medir las capacidades caloríficas cercanas a $T = 0$. Existen buenos fundamentos teóricos para asumir que la capacidad calorífica es proporcional a T^3 cuando T es baja (véase Sección 8.1), y esta dependencia es la base de la **extrapolación de Debye**. En este método, C_p se mide a una temperatura tan baja como sea posible, y una curva de forma aT^3 se ajusta a los datos. Ese ajuste determina el valor de a, y la expresión $C_p = aT^3$ se asume como válida a medida que T disminuye hacia $T = 0$.

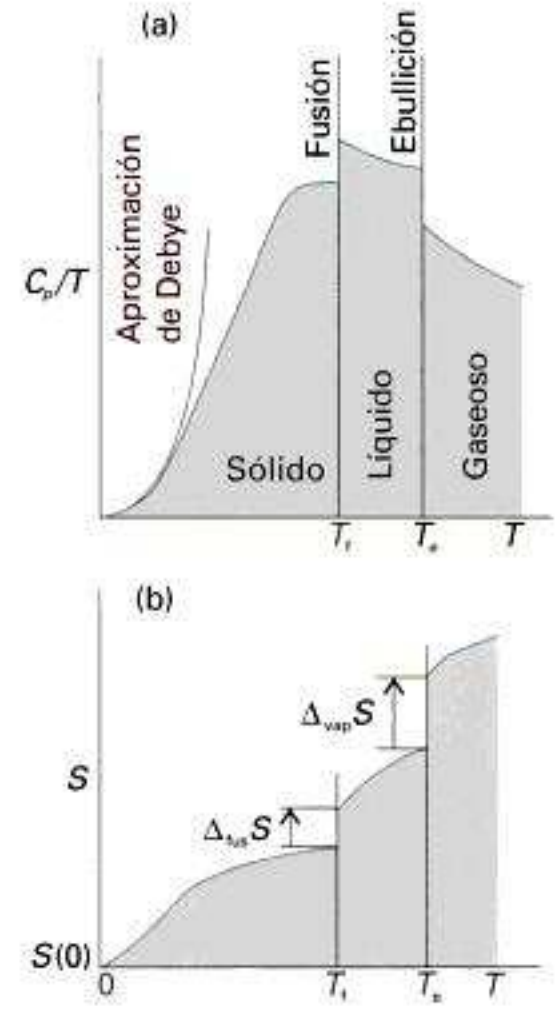


Fig. 3.14 Cálculo de la entropía a partir de los datos de capacidad calorífica. (a) Variación de C_p/T con la temperatura para una muestra. (b) La entropía, que es igual al área que se encuentra por debajo de la curva superior hasta la temperatura correspondiente, más la entropía de cada cambio de fase ocurrido.

Exploración Admita la dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica según $C = a + bT + c/T^2$, y dibuje el cambio de entropía para diferentes valores de los tres coeficientes (incluyendo valores negativos de c).

Ejemplo 3.4 *Cálculo de la entropía molar estándar*

La entropía molar estándar del gas nitrógeno a 25°C ha sido calculada a partir de los siguientes datos:

	$S_m^\circ/(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}})$
Extrapolación de Debye	1,92
Integración, desde 10 K hasta 35,61 K	25,25
Transición de fase a 35,61 K	6,43
Integración, desde 35,61 K hasta 63,14 K	23,38
Fusión a 63,14 K	11,42
Integración, desde 63,14 K hasta 77,32 K	11,41
Evaporación a 77,32 K	72,13
Integración, desde 77,32 K hasta 298,15 K	39,20
Corrección por el desvío de la idealidad del gas	0,92
Total	192,06

Por lo tanto,

$$S_m(298{,}15\ \mathrm{K}) = S_m(0) + 192{,}1\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

Ejemplo desarrollado 3.3 *Cálculo de la entropía a baja temperatura*

La capacidad calorífica molar a presión constante de un cierto sólido a 4,2 K es $0{,}43\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$. ¿Cuál es su entropía molar a esa temperatura?

Copyrighted material

Método Dado que la temperatura es tan baja, podemos asumir que la capacidad calorífica varía con la temperatura según aT^3, en cuyo caso podemos utilizar la ec. 3.18 para calcular la entropía a una temperatura T en términos de la entropía a $T = 0$ y la constante a. Realizada la integración, se observa que el resultado se puede expresar en términos de la capacidad calorífica a la temperatura T, de modo que los datos pueden ser utilizados directamente para calcular la entropía.

Respuesta La integración que se requiere es

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{aT^3 \mathrm{d}T}{T} = S(0) + a\int_0^T T^2 \mathrm{d}T = S(0) + \tfrac{1}{3}aT^3$$

Sin embargo, dado que aT^3 es la capacidad calorífica a la temperatura T,

$$S(T) = S(0) + \tfrac{1}{3}C_p(T)$$

a partir de lo cual se deduce

$$S_m(10\ \mathrm{K}) = S_m(0) + 0{,}14\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}.$$

Autoevaluación 3.5 Para los metales, también existe una contribución de los electrones a la capacidad calorífica, que es linealmente proporcional a T cuando la temperatura es baja. Halle su contribución a la entropía a baja temperatura. $[S(T) = S(0) + C_p(T)]$

3.4 La tercera ley de la termodinámica

A $T = 0$, toda la energía del movimiento térmico se ha extinguido, y en un cristal perfecto todos los átomos o los iones se encuentran en un ordenamiento regular y uniforme. La disposición de la materia y la ausencia de movimiento térmico sugiere que ese tipo de materiales también tiene una entropía igual a cero. Esta conclusión es consecuente con la interpretación molecular de la entropía, porque $S = 0$ si existe sólo una única forma de ordenamiento para las moléculas y solamente se encuentra accesible un microestado (el estado basal).

(a) El teorema del calor de Nernst

La observación experimental que resultó ser consecuente con el concepto de que en un ordenamiento regular de moléculas la entropía es cero a $T = 0$, se expresa en el **teorema del calor de Nernst:**

> El cambio de entropía que acompaña cualquier transformación física o química se aproxima a cero cuando la temperatura se aproxima a cero: $\Delta S \to 0$ cuando $T \to 0$ siempre que todas las sustancias involucradas sean perfectamente cristalinas.

Ejemplo 3.5 *Utilización del teorema del calor de Nernst*

Considérese la entropía de transición entre el azufre ortorrómbico, $S(\alpha)$ y el azufre monoclínico, $S(\beta)$, la cual se puede calcular a partir de la entalpía de transición ($-402\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$) a la temperatura de transición (369 K):

$$\Delta_{trs}S = S_m(\alpha) - S_m(\beta) = \frac{(-402\ \mathrm{J\ mol^{-1}})}{369\ \mathrm{K}} = -1{,}09\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}.$$

Las dos entropías individuales también pueden determinarse a través de la medición de la capacidad calorífica desde $T = 0$ hasta $T = 369$ K. Se encuentra que $S_m(\alpha)$

Copyrighted material

$= S_m(\alpha,0) + 37\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ y $S_m(\beta) = S_m(\beta,0) + 38\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$. Estos dos valores implican que, a la temperatura de transición,

$$\Delta_{trs}S = S_m(\alpha,0) - S_m(\beta,0) = -1\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}.$$

Al comparar este valor con el anterior, concluimos que $S_m(\alpha,0) - S_m(\beta,0) = 0$, de acuerdo con el teorema.

Se deduce a partir del teorema de Nernst que, si nosotros asignamos de manera arbitraria el valor cero a las entropías de los elementos en su forma perfectamente cristalina a $T = 0$, entonces todos los compuestos perfectamente cristalinos también tienen entropía cero a $T = 0$ (debido a que el cambio en la entropía que acompaña la formación de los compuestos, como la entropía de todas las transformaciones a esa temperatura, es cero). Esta conclusión se encuentra expresada en la **tercera ley de la termodinámica**:

La entropía de todas las sustancias perfectamente cristalinas es cero a $T = 0$.

En lo que concierne a la termodinámica, la elección de cero como este valor común es un tema de conveniencia. Sin embargo, la interpretación molecular de la entropía justifica el valor de $S = 0$ a $T = 0$.

Interpretación molecular 3.3 *El enfoque estadístico de la tercera ley de la termodinámica*

Vimos en la *Interpretación molecular 3.1* que, de acuerdo con la fórmula de Boltzmann, la entropía es cero si existe sólo un microestado accesible ($W = 1$). En la mayoría de los casos, $W = 1$ a $T = 0$ porque existe sólo una forma de alcanzar la menor energía total: poner a todas las moléculas en un mismo estado, el más bajo. Por lo tanto, $S = 0$ a $T = 0$, de acuerdo con la tercera ley de la termodinámica. No obstante, en ciertos casos, W puede ser diferente de 1 a $T = 0$. Tal es el caso cuando no existe una ventaja energética al adoptar una orientación particular aún a cero absoluto. Por ejemplo, para una molécula diatómica AB no existe casi diferencia de energía entre los ordenamientos . . . AB AB AB . . . , y . . . BA AB BA . . . , entonces $W > 1$ aún a $T = 0$. Si $S > 0$ a $T = 0$ decimos que la sustancia tiene una **entropía residual**. El hielo tiene una entropía residual de $3{,}4\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$. Esto surge a partir de los ordenamientos de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua vecinas: un átomo de O determinado tiene dos enlaces O—H y dos puentes de hidrógeno O···H con sus vecinas, pero existe un grado de aleatoriedad en cuáles dos son enlaces O—H y cuáles dos son puentes de hidrógeno O···H.

(b) Entropías de la tercera ley

Las entropías que se describen sobre la base de que $S(0) = 0$ se denominan **entropías de la tercera ley** (y a menudo sólo "entropías"). Cuando una sustancia se encuentra en su estado estándar a la temperatura T, la **entropía (de la tercera ley) estándar** se simboliza $S^\circ(T)$. En el cuadro 3.3 se presenta una lista de sus valores a 298 K.

La **entropía de reacción estándar**, $\Delta_r S^\circ$, se define, al igual que la entalpía de reacción estándar, como la diferencia entre las entropías molares de los productos separados y puros y los reactivos separados y puros, considerando a todas las sustancias en su estado estándar a la temperatura especificada:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu S_m^\circ - \sum_{\text{Reactivos}} \nu S_m^\circ \qquad (3.21)$$

En esta expresión cada término está ponderado por el coeficiente estequiométrico apropiado. Es probable que las entropías de reacción estándar sean positivas si existe formación neta de gas en una reacción, y que sean negativas si existe consumo neto de gas.

Cuadro sinóptico 3.3* Entropías estándar de la tercera ley a 298 K

	$S_m^\circ/(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
Sólidos	
Grafito, C(s)	5,7
Diamante, C(s)	2,4
Sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	360,2
Yodo, $I_2(s)$	116,1
Líquidos	
Benceno, $C_6H_6(l)$	173,3
Agua, $H_2O(l)$	69,9
Mercurio, Hg(l)	76,0
Gases	
Metano, $CH_4(g)$	186,3
Dióxido de carbono, $CO_2(g)$	213,7
Hidrógeno, $H_2(g)$	130,7
Helio, He	126,2
Amoníaco, $NH_3(g)$	126,2

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*

Copyrighted material

Ejemplo 3.6 *Cálculo de una entropía de reacción estándar*

Para calcular la entropía de reacción estándar de $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ a 25°C, utilizamos los datos del cuadro 2.7 de la *Sección de datos* para escribir

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= S_m^\ominus(H_2O, l) - \{S_m^\ominus(H_2, g) + \tfrac{1}{2}S_m^\ominus(O_2, g)\} \\ &= 69{,}9\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} - \{130{,}7 + \tfrac{1}{2}(205{,}0)\}\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \\ &= -163{,}4\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

El valor negativo es congruente con la conversión de los dos gases en un líquido compacto.

Nota sobre buenas prácticas No cometa el error de considerar la entropía molar estándar de los elementos igual a cero: no tienen valor cero (siempre que $T > 0$), como se planteó antes.

Autoevaluación 3.6 Calcule la entropía de reacción estándar para la combustión del metano a dióxido de carbono y agua líquida a 25°C. [$-243\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$]

De manera similar al análisis realizado sobre las entalpías en la Sección 2.8, donde aprendimos que una solución de cationes no puede prepararse en ausencia de aniones, las entropías molares estándar de los iones en solución se informan en una escala en la cual la entropía estándar de los iones H^+ en agua se toman como cero a todas las temperaturas:

$$S^\ominus(H^+, aq) = 0 \qquad [3.22]$$

En el cuadro 2.7 de la *Sección de datos* se enumeran los valores basados en esta elección.[5] Dado que las entropías de los iones en agua son valores relativos al ión hidrógeno en agua, pueden ser positivas o negativas. Una entropía positiva significa que un ión tiene una entropía molar mayor que la del H^+ en agua, mientras que una entropía negativa significa que el ión tiene una entropía molar menor que la del H^+ en agua. Por ejemplo, la entropía molar estándar del $Cl^-(aq)$ es $+57\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ y la del $Mg^{2+}(aq)$ es $-128\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. Las entropías de los iones varían de manera esperada sobre la base de que están relacionadas con el grado en el cual los iones ordenan a las moléculas de agua alrededor de ellos en la solución. Los iones pequeños con alta carga inducen una estructura local en el agua que los rodea, y el desorden de la solución disminuye más que en el caso de los iones grandes con carga única. El valor absoluto de la entropía molar estándar de la tercera ley del protón en agua puede estimarse mediante un modelo propuesto sobre la estructura que induce, y existe acuerdo acerca de que dicho valor es $-21\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. El valor negativo indica que el protón induce orden en el solvente.

Perspectiva desde el sistema

La entropía es el concepto básico para tratar la dirección del cambio natural, pero para aplicarla debemos analizar los cambios en el sistema y en el entorno. Hemos visto que siempre es muy simple calcular el cambio de entropía en el entorno y ahora veremos que es posible diseñar un método simple para tener en cuenta esa contribución en forma automática. Esta metodología enfoca nuestra atención en el sistema y simplifica

[5] En términos del lenguaje que se va a presentar en la Sección 5.1, las entropías de los iones en solución son en realidad *entropías molares parciales*, dado que sus valores contemplan las consecuencias de su presencia sobre la organización de las moléculas del solvente alrededor de ellas.

Copyrighted material

los análisis. Más aún, es el fundamento de todas las aplicaciones de termodinámica química que veremos a continuación.

3.5 Las energías de Helmholtz y Gibbs

Considérese un sistema en equilibrio térmico con su entorno a la temperatura T. Cuando ocurre un cambio en el sistema y existe una trasferencia de energía como calor entre el sistema y su entorno, la desigualdad de Clausius, ec. 3.12, se lee

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}q}{T} \geq 0 \tag{3.23}$$

Podemos desarrollar esta desigualdad de dos formas, según las condiciones (a volumen constante o a presión constante) bajo las cuales el proceso ocurre.

(a) Criterios de espontaneidad

Primero considérese el calentamiento a volumen constante. Entonces, en ausencia de trabajo no expansivo, podemos escribir $\mathrm{d}q_V = \mathrm{d}U$; en consecuencia

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}U}{T} \geq 0 \tag{3.24}$$

La importancia de la desigualdad en esta fórmula es que expresa el criterio para el cambio espontáneo solamente en términos de las funciones de estado del sistema. La desigualdad se reordena fácilmente a

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U \qquad (V \text{ constante, sin trabajo extra})^{6} \tag{3.25}$$

A energía interna constante ($\mathrm{d}U = 0$) o entropía constante ($\mathrm{d}S = 0$), esta expresión se convierte en, respectivamente,

$$\mathrm{d}S_{U,V} \geq 0 \qquad \mathrm{d}U_{S,V} \leq 0 \tag{3.26}$$

donde los subíndices indican las condiciones constantes.

La ecuación 3.26 expresa los criterios para el cambio espontáneo en términos de las propiedades relativas al sistema. La primera desigualdad afirma que, en un sistema a volumen constante y energía interna constante (tal como un sistema aislado), la entropía aumenta en un cambio espontáneo. Esta afirmación es esencialmente la segunda ley. La segunda desigualdad es menos obvia, pues dice que, la entropía y el volumen de un sistema son constantes, entonces en un cambio espontáneo la energía interna deberá disminuir. No debe interpretarse este criterio como una tendencia del sistema a "sumergirse" en una menor energía. Es una afirmación enmascarada acerca de la entropía, y debe interpretarse como que, si la entropía del sistema no cambia, entonces debe haber un aumento de la entropía del entorno, que sólo se puede conseguir si la energía del sistema disminuye a medida que la energía se disipa como calor.

Cuando la energía se transfiere como calor a presión constante, y no existe otro trabajo que no sea el de expansión, podemos escribir $\mathrm{d}q_p = \mathrm{d}H$ y obtener

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}H \qquad (p \text{ constante, sin trabajo extra}) \tag{3.27}$$

A entalpía constante o a entropía constante esta desigualdad se transforma en, respectivamente,

$$\mathrm{d}S_{H,p} \geq 0 \qquad \mathrm{d}H_{S,p} \leq 0 \tag{3.28}$$

Las interpretaciones de estas desigualdades son similares a las de la ec. 3.26. La entropía del sistema a presión constante debe aumentar si la entalpía permanece constante

[6] Recuérdese que "trabajo extra" es el trabajo diferente al de expansión.

Copyrighted material

(dado que no puede haber entonces cambio en la entropía del entorno). En forma alternativa, la entalpía debe disminuir si la entropía del sistema es constante, para lo cual es esencial tener un incremento en la entropía del entorno.

Dado que las ecs. 3.25 y 3.27 tienen la forma $dU - TdS \leq 0$ y $dH - TdS \leq 0$, respectivamente, pueden expresarse de manera más simple introduciendo dos magnitudes termodinámicas más. Una es la **energía de Helmholtz**, A, la cual se define como

$$A = U - TS \qquad [3.29]$$

La otra es la **energía de Gibbs**, G:

$$G = H - TS \qquad [3.30]$$

Todos los símbolos en estas dos definiciones hacen referencia al sistema.

Cuando el estado del sistema cambia a temperatura constante, las dos propiedades cambian de la siguiente manera:

$$\text{(a)}\ dA = dU - TdS \qquad \text{(b)}\ dG = dH - TdS \qquad (3.31)$$

Cuando se introducen las ecs. 3.25 y 3.27, el criterio de cambio espontáneo obtenido es, respectivamente,

$$\text{(a)}\ dA_{T,V} \leq 0 \qquad \text{(b)}\ dG_{T,p} \leq 0 \qquad (3.32)$$

Estas desigualdades son las conclusiones más importantes de la termodinámica para la química. Serán analizadas en las siguientes secciones y capítulos.

(b) Algunas observaciones sobre la energía de Helmholtz

Un cambio en un sistema a temperatura y volumen constante es espontáneo si $dA_{T,V} \leq 0$. Es decir, un cambio en estas condiciones es espontáneo si corresponde a una disminución en la energía de Helmholtz. Estos sistemas se mueven en forma espontánea hacia los estados de menor A, si se encuentra disponible una vía. El criterio de equilibrio, cuando no tiende a ocurrir el proceso directo ni el inverso, es

$$dA_{T,V} = 0 \qquad (3.33)$$

Las expresiones $dA = dU - TdS$ y $dA < 0$ son a veces interpretadas de la siguiente manera. Un valor negativo de dA se encuentra favorecido por un valor negativo de dU y un valor positivo de TdS. Esta observación sugiere que la tendencia de un sistema a evolucionar hacia estados de menor A se debe a su tendencia a evolucionar hacia estados de menor energía interna y mayor entropía. Sin embargo, esta interpretación es falsa (a pesar de que es una buena regla del pulgar para recordar la expresión para dA) porque la tendencia hacia estados de menor A es únicamente una tendencia hacia estados de mayor entropía global. Los sistemas cambian espontáneamente si, al hacerlo, la entropía total del sistema y su entorno aumenta, no debido a que ellos tienden a un estado de menor energía interna. La fórmula de dA puede dar la impresión de que el sistema favorece la menor energía, pero esto es engañoso: dS es el cambio de entropía del sistema, $-dU/T$ es el cambio de entropía del entorno (cuando el volumen del sistema es constante) y el total tiende a un máximo.

(c) Trabajo máximo

A tiene un significado más importante que el de ser simplemente un indicador del cambio espontáneo: *el cambio en la función de Helmholtz es igual al trabajo máximo que acompaña a un proceso*:

$$dw_{máx} = dA \qquad (3.34)$$

En consecuencia, A es a veces denominada la "función del trabajo máximo" o la "función del trabajo".[7]

[7] *Arbeit* es el término alemán para trabajo; de aquí el símbolo A.

Copyrighted material

Justificación 3.2 *Trabajo máximo*

Para demostrar que el trabajo máximo se puede expresar en términos de los cambios de la energía de Helmholtz, combinamos la desigualdad de Clausius $dS \geq dq/T$, expresada como $TdS \geq dq$, con la primera ley, $dU = dq + dw$, y obtenemos

$$dU \leq TdS + dw$$

(dU es menor que el término de la derecha porque estamos reemplazando dq por TdS, que en general es mayor.) Esta expresión se reordena y queda

$$dw \geq dU - TdS$$

Se deduce que el valor más negativo para dw, y por lo tanto la energía máxima que se puede obtener a partir del sistema como trabajo, está dada por

$$dw_{máx} = dU - TdS$$

y que este trabajo sólo se realiza cuando la vía se recorre en forma reversible (porque de esta manera se aplica la igualdad). Dado que a temperatura constante $dA = dU - TdS$, concluimos que $dw_{máx} = dA$.

Cuando ocurre un cambio isotérmico macroscópico en el sistema, la ec. 3.34 se convierte en

$$w_{máx} = \Delta A \tag{3.35}$$

con

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \tag{3.36}$$

La expresión muestra que en algunos casos, dependiendo del signo de $T\Delta S$, no todo el cambio de la energía interna puede estar disponible para realizar trabajo. Si el cambio ocurre con una disminución en la entropía (del sistema), en cuyo caso $T\Delta S < 0$, entonces el miembro de la derecha de esta ecuación no es tan negativo como ΔU solo, y en consecuencia el trabajo máximo es menor que ΔU. Para que el cambio sea espontáneo, parte de la energía debe escaparse como calor, de manera tal de generar suficiente entropía en el entorno para superar la reducción de la entropía en el sistema (Fig. 3.15). En este caso, la Naturaleza se está cobrando un impuesto sobre la energía interna en la medida en que ésta se convierte en trabajo. Éste es el origen del nombre alternativo "energía libre de Helmholtz" para A, dado que ΔA es aquella parte del cambio de energía interna que tenemos la libertad de utilizar para realizar trabajo.

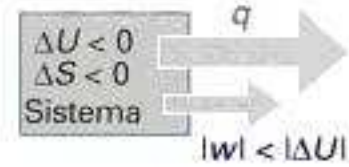


Fig. 3.15 En un sistema no aislado de su entorno, el trabajo realizado puede ser diferente del cambio de energía interna. Más aún, el proceso es espontáneo si en conjunto la entropía del sistema global aislado aumenta. En el proceso que aquí se indica, la entropía del sistema disminuye, de forma tal que la del entorno debe aumentar para que el proceso sea espontáneo, lo cual significa que la energía debe pasar desde el sistema hacia el entorno como calor. En consecuencia, el trabajo que se puede obtener es menor que ΔU.

Interpretación molecular 3.4 *Trabajo máximo y energía de Helmholtz*

Una evidencia adicional de la relación entre el trabajo que un sistema puede realizar y la energía de Helmholtz surge de recordar que el trabajo es la energía que se transfiere al entorno como movimiento uniforme de los átomos. Se puede interpretar la expresión $A = U - TS$ pensando en A como la diferencia entre la energía interna total del sistema, U, y la contribución almacenada como energía del movimiento térmico (la cantidad TS). Dado que la energía almacenada como movimiento térmico aleatorio no puede utilizarse para alcanzar el movimiento uniforme en el entorno, sólo la parte de U que no está almacenada de esta forma, la cantidad $U - TS$, se encuentra disponible para su conversión en trabajo.

Si el cambio ocurre con un aumento de la entropía del sistema, en cuyo caso $T\Delta S > 0$, el miembro derecho de la ecuación es más negativo que ΔU. En este caso, el trabajo máximo que se puede obtener a partir del sistema es mayor que ΔU. La explicación de esta aparente paradoja es que el sistema no se encuentra aislado y que la energía puede fluir hacia aden-

Copyrighted material

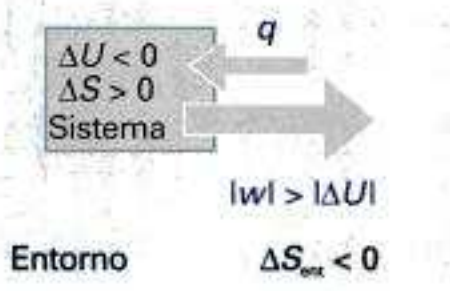


Fig. 3.16 En este proceso, la entropía del sistema aumenta; por lo tanto podemos permitirnos perder algo de la entropía del entorno. Es decir, algo de su energía puede perderse como calor hacia el sistema. Esta energía puede retornar a ellos como trabajo. Por lo tanto, el trabajo realizado puede exceder a ΔU.

tro como calor a medida que se realiza trabajo. Dado que la entropía del sistema aumenta, podemos soportar una reducción en la entropía del entorno y aún así tener en forma global un proceso espontáneo. En consecuencia, algo de energía (no mayor que el valor de $T\Delta S$) puede dejar el entorno como calor y contribuir con el trabajo que el cambio está generando (Fig. 3.16). Ahora la Naturaleza nos proporciona un reintegro de impuestos.

Ejemplo desarrollado 3.4 *Cálculo del trabajo máximo disponible*

Cuando 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ (glucosa) se oxida a dióxido de carbono y agua a 25°C, de acuerdo con la ecuación $C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$, las mediciones calorimétricas dan $\Delta_r U^\ominus = -2\,808$ kJ mol^{-1} y $\Delta_r S = +182{,}4$ JK^{-1} mol^{-1} a 25°C. ¿Qué cantidad de este cambio de energía puede extraerse como (a) calor a presión constante, (b) trabajo?

Método Sabemos que la liberación de calor a presión constante es igual al valor de ΔH; por lo tanto, necesitamos relacionar $\Delta_r H^\ominus$ con $\Delta_r U^\ominus$, cuyo valor se conoce. Para hacerlo, suponemos que todos los gases involucrados son ideales y utilizamos la ec. 2.21 en la forma $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta\nu_g RT$. Para calcular el trabajo máximo disponible del proceso utilizamos la ec. 3.34.

Respuesta (a) Dado que $\Delta\nu_g = 0$, sabemos que $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r U^\ominus = -2\,808$ kJ mol^{-1}. Por lo tanto, a presión constante, la energía disponible como calor es 2 808 kJ mol^{-1}. (b) Dado que $T = 298$ K, el valor de $\Delta_r A^\ominus$ es

$$\Delta_r A^\ominus = \Delta_r U^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -2\,862 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Por lo tanto, la combustión de 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ puede utilizarse para producir hasta 2 862 kJ de trabajo. El trabajo máximo disponible es mayor que el cambio de la energía interna, dado que la entropía de reacción del sistema es positiva (lo cual se debe en parte a la generación de un gran número de moléculas pequeñas a partir de una única molecular grande). Así, el sistema puede obtener energía a partir del entorno (y reducir su entropía), la cual está disponible para realizar trabajo.

Autoevaluación 3.7 Repita los cálculos para la combustión de 1,000 mol de $CH_4(g)$ bajo las mismas condiciones, utilizando los datos del cuadro 2.5.

[$|q_p| = 890$ kJ, $|w_{máx}| = 813$ kJ]

(d) Algunas observaciones sobre la energía de Gibbs

La energía de Gibbs (la "energía libre") es más habitual en química que la energía de Helmholtz porque, al menos en el laboratorio químico, estamos usualmente más interesados en los cambios que ocurren a presión constante que a volumen constante. El criterio $dG_{T,p} \leq 0$ se traslada a la química como la observación de que, *a temperatura y presión constantes, las reacciones químicas son espontáneas en la dirección de la disminución de la energía de Gibbs*. Por lo tanto, si queremos saber si una reacción es espontánea, a presión y temperatura constantes, podemos determinar el cambio en la energía de Gibbs. Si G disminuye a medida que la reacción procede, entonces la reacción tiene una tendencia espontánea de convertir los reactivos en productos. Si G aumenta, entonces la reacción inversa es la espontánea.

La existencia de reacciones endotérmicas espontáneas proporciona un ejemplo del papel de G. En tales reacciones, H aumenta, el sistema alcanza en forma espontánea los estados de mayor entalpía y $dH > 0$. Dado que la reacción es espontánea, sabemos que $dG < 0$ a pesar de que $dH > 0$; en consecuencia se deduce que la entropía del sistema aumenta tanto que TdS tiene un valor mayor que dH en la expresión $dG = dH - TdS$. Por lo tanto, las reacciones endotérmicas son conducidas por el aumento de la entropía del sistema y este cambio de entropía supera a la reducción de la entropía causada en el entorno por el influjo de calor dentro del sistema ($dS_{ent} = -dH/T$ a presión constante).

Copyrighted material

(e) Trabajo máximo no expansivo

De manera similar a la interpretación del trabajo máximo de ΔA y al origen del nombre "energía libre", también pueden hallarse los análogos para ΔG. En la siguiente *Justificación*, demostramos que a temperatura y presión constantes el trabajo máximo extra (no expansivo), $w_{e,máx}$ está dado por el cambio en la energía de Gibbs:

$$dw_{e,máx} = dG \tag{3.37}$$

La expresión correspondiente para un cambio que se puede medir es

$$w_{e,máx} = \Delta G \tag{3.38}$$

Esta expresión es particularmente útil para determinar el trabajo eléctrico que pueden producir tanto las pilas de combustible como las pilas electroquímicas, y veremos muchas aplicaciones de ella.

Justificación 3.3 *Trabajo máximo no expansivo*

Dado que $H = U + pV$, para un cambio general de las condiciones, el cambio de entalpía es

$$dH = dq + dw + d(pV)$$

El cambio de energía de Gibbs correspondiente ($G = H - TS$) es

$$dG = dH - TdS - SdT = dq + dw + d(pV) - TdS - SdT$$

Cuando el cambio es isotérmico podemos considerar $dT = 0$; entonces

$$dG = dq + dw + d(pV) - TdS$$

Cuando el cambio es reversible, $dw = dw_{rev}$ y $dq = dq_{rev} = TdS$; entonces, para un proceso reversible isotérmico

$$dG = TdS + dw_{rev} + d(pV) - TdS = dw_{rev} + d(pV)$$

El trabajo consiste en trabajo de expansión, el cual para un cambio reversible, está dado por $-pdV$, y probablemente alguna otra clase de trabajo (por ejemplo, el trabajo eléctrico de los electrones que son empujados a través de un circuito, o de levantar una columna de líquido); este trabajo extra se indica como dw_e. Por lo tanto, con $d(pV) = pdV + Vdp$,

$$dG = (-pdV + dw_{e,rev}) + pdV + Vdp = dw_{e,rev} + Vdp$$

Si el cambio ocurre a presión constante (y también a temperatura constante) podemos considerar $dp = 0$ y obtenemos $dG = dw_{e,rev}$. En consecuencia, a temperatura y presión constantes $dw_{e,rev} = dG$. Sin embargo, dado que el proceso es reversible, el trabajo realizado debe tener su máximo valor, como expresa la ec. 3.37

Ejemplo desarrollado 3.5 *Cálculo del trabajo máximo no expansivo de una reacción*

¿Cuánta energía se encuentra disponible para mantener la actividad muscular y nerviosa a partir de la combustión de 1 mol de moléculas de glucosa bajo condiciones estándar a 37°C (temperatura de la sangre)? La entropía estándar de la reacción es +182,4 J K^{-1} mol^{-1}.

Método El trabajo no expansivo disponible a partir de la reacción es igual al cambio de la energía de Gibbs estándar de reacción ($\Delta_r G^\circ$, una magnitud que se definirá de manera más exhaustiva más adelante). Para calcular esta magnitud, es lícito ignorar la dependencia de la temperatura de la entalpía de reacción, y obtener $\Delta_r H^\circ$ a partir del cuadro 2.5 y sustituir este dato en $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

Respuesta Dado que la entalpía estándar de reacción es −2 808 kJ mol^{-1}, se deduce que la energía de Gibbs estándar de reacción es

$$\Delta_r G^\circ = -2\,808\ \text{kJ mol}^{-1} - (310\ \text{K}) \times (182{,}4\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) = -2\,865\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

Copyrighted material

Por consiguiente, $w_{e,máx} = -2\,865$ kJ para la combustión de 1 mol de moléculas de glucosa, y la reacción puede ser utilizada para realizar hasta 2 865 kJ de trabajo no expansivo. Para poner en perspectiva estos resultados, considérese que una persona cuya masa es de 70 kg necesita realizar 2,1 kJ de trabajo para escalar verticalmente 3 m; en consecuencia se necesitan al menos 0,13 g de glucosa para completar la tarea (y en la práctica, significativamente más).

Autoevaluación 3.8 ¿Cuánto trabajo no expansivo se puede obtener a partir de la combustión de 1 mol de $CH_4(g)$ en condiciones estándar a 298 K? Utilice $\Delta_r S^\ominus = -243\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. [818 kJ]

3.6 Energías de Gibbs estándar de reacción

Las entropías y entalpías estándar de reacción se pueden combinar para obtener la **energía de Gibbs estándar de reacción** (o "energía de Gibbs de reacción estándar"), $\Delta_r G^\ominus$:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus \qquad [3.39]$$

La energía de Gibbs estándar de reacción es la diferencia entre la energía de Gibbs estándar molar de los productos y la de los reactivos en sus estados estándar a la temperatura especificada para la reacción como está escrita. Como en el caso de las entalpías estándar de reacción, es conveniente definir las **energías de Gibbs estándar de formación**, $\Delta_f G^\ominus$, la energía de Gibbs estándar de reacción para la formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia.[8] Las energías de Gibbs estándar de formación de los elementos en sus estados de referencia son iguales a cero, debido a que su formación es una reacción "nula". En el cuadro 3.4 se muestra una selección de valores de los compuestos. A partir de los valores del cuadro, es muy simple obtener la energía de Gibbs estándar de reacción utilizando la combinación apropiada:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Productos}} \nu\Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactivos}} \nu\Delta_f G^\ominus \qquad (3.40)$$

con cada término ponderado por el coeficiente estequiométrico adecuado.

Ejemplo 3.7 *Cálculo de la energía de Gibbs estándar de reacción*

Para calcular la energía de Gibbs estándar de la reacción $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ a 25°C, escribimos

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= \Delta_f G^\ominus(CO_2, g) - \{\Delta_f G^\ominus(CO, g) + \tfrac{1}{2}\Delta_f G^\ominus(O_2, g)\} \\ &= -394{,}4\ \text{kJ mol}^{-1} - \{(-137{,}2) + \tfrac{1}{2}(0)\}\ \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -257{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Autoevaluación 3.9 Calcule la energía de Gibbs estándar de reacción para la combustión de $CH_4(g)$ a 298 K. [$-818\ \text{kJ mol}^{-1}$]

Cuadro sinóptico 3.4* Energías de Gibbs estándar de formación (a 298 K)

	$\Delta_f G^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
Diamante, C(s)	+2,9
Benceno, $C_6H_6(l)$	+124,3
Metano, $CH_4(g)$	−50,7
Dióxido de carbono, $CO_2(g)$	−394,4
Agua, $H_2O(l)$	-237,1
Amoníaco, $NH_3(g)$	−16,5
Cloruro de sodio, NaCl(s)	−384,1

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*

Tal como vimos en la Sección 2.8, donde aprendimos que las soluciones de cationes no se pueden preparar sin sus aniones acompañantes, definimos que un ión, por convención el ión de hidrógeno, tiene la siguiente energía de Gibbs estándar de formación a todas las temperaturas:

$$\Delta_f G^\ominus(H^+, aq) = 0 \qquad [3.41]$$

[8] El estado de referencia de un elemento se definió en la Sección 2.7.

Copyrighted material

En esencia, esta definición ajusta los valores reales de las energías de Gibbs de formación de los iones mediante una cantidad fija y definida, elegida para que el valor estándar de uno de ellos, $H^+(aq)$, tenga el valor cero. Por lo tanto, para la reacción

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta_r G^\circ = -131{,}23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

podemos escribir

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(H^+, aq) + \Delta_f G^\circ(Cl^-, aq) = \Delta_f G^\circ(Cl^-, aq)$$

y, en consecuencia, el valor de $\Delta_f G^\circ(Cl^-, aq)$ es $-131{,}23$ kJ mol^{-1}. Todas las energías de Gibbs de formación de los iones tabuladas en la *Sección de datos* están calculadas de la misma manera.

Ejemplo 3.8 *Cálculo de la energía de Gibbs estándar de formación de un ión*

Con el valor de $\Delta_f G^\circ(Cl^-, aq)$ establecido, podemos hallar el valor de $\Delta_f G^\circ(Ag^+, aq)$ a partir de

$$Ag(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta_r G^\circ = -54{,}12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

lo cual lleva a $\Delta_f G^\circ(Ag^+, aq) = +77{,}11$ kJ mol^{-1}.

Los factores que determinan la magnitud de la energía de Gibbs de formación de un ión en solución se pueden identificar mediante el análisis en términos de un ciclo termodinámico. Como ejemplo, consideraremos las energías de Gibbs estándar de formación de Cl^- en agua, que es $-131{,}23$ kJ mol^{-1}. Lo hacemos considerando a la reacción de formación

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}X_2(g) \rightarrow H^+(aq) + X^-(aq)$$

como el resultado de la secuencia de pasos que se muestra en la figura 3.17 (con los valores que se toman de la *Sección de datos*). La suma de las energías de Gibbs de todos los pasos alrededor de un ciclo cerrado es cero, por consiguiente

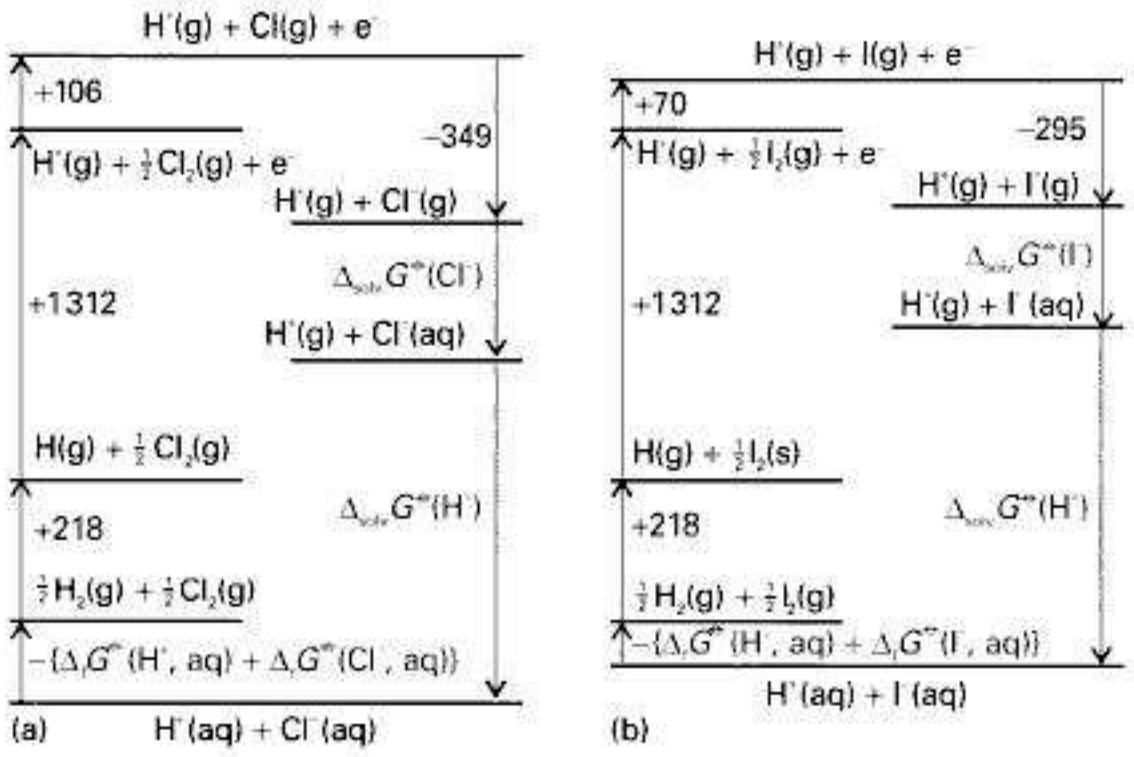


Fig. 3.17 Ciclos termodinámicos para el análisis de las energías de Gibbs de solvatación (hidratación) y formación de (a) iones cloruro, (b) iones yoduro, en solución acuosa. La suma de los cambios en las energías de Gibbs alrededor del ciclo resulta cero dado que G es una función de estado.

Comentario 3.2

Las energías de Gibbs estándar de formación de iones en fase gaseosa son desconocidas. En consecuencia, hemos utilizado las energías de ionización (las energías asociadas a la eliminación de electrones de los átomos o cationes en la fase gaseosa) o afinidades electrónicas (las energías asociadas a la incorporación de electrones por parte de los átomos o aniones en la fase gaseosa) y hemos asumido que cualquier diferencia con las energías de Gibbs que surja a partir de la conversión a entalpía y la inclusión de entropías para obtener las energías de Gibbs en la formación de H^+ son anuladas por los correspondientes términos en la ganancia electrónica de X. Por consiguiente, las conclusiones a partir de los ciclos son sólo aproximadas.

Copyrighted material

$$\Delta_f G^\circ(Cl^-, aq) = 1\,272\ kJ\ mol^{-1} + \Delta_{solv}G^\circ(H^+) + \Delta_{solv}G^\circ(Cl^-)$$

Un punto importante para destacar es que el valor de $\Delta_f G^\circ$ de un ión X no se determina sólo por las propiedades de X sino que también incluye las contribuciones de la disociación, ionización e hidratación del hidrógeno.

Las energías de Gibbs de solvatación de los iones individuales pueden estimarse a partir de una ecuación deducida por Max Born, quien igualó $\Delta_{solv}G^\circ$ al trabajo eléctrico de transferir un ión desde el vacío hacia el interior de un solvente tratado como un dieléctrico continuo de permitividad relativa ε_r. La **ecuación de Born** resultante, cuya deducción se encuentra en *Información adicional 3.1*, es

$$\Delta_{solv}G^\circ = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \qquad (3.42a)$$

donde z_i es el número de cargas del ión y r_i es su radio (N_A es la constante de Avogadro). Nótese que $\Delta_{solv}G^\circ < 0$ y que su valor es muy negativo para iones pequeños altamente cargados en un medio de gran permitividad relativa. Para el agua a 25°C,

$$\Delta_{solv}G^\circ = -\frac{z_i^2}{(r_i/\text{pm})} \times (6{,}86 \times 10^4\ kJ\ mol^{-1}) \qquad (3.42b)$$

Ejemplo 3.9 *Utilización de la ecuación de Born*

Para ver con qué exactitud la ecuación de Born reproduce los datos experimentales, calculamos la diferencia entre los valores de $\Delta_f G^\circ$ del Cl^- y del I^- en agua, para los cuales $\varepsilon_r = 78{,}54$ a 25°C y sus respectivos radios de 181 pm y 220 pm (cuadro 20.3)

$$\Delta_{solv}G^\circ(Cl^-) - \Delta_{solv}G^\circ(I^-) = -\left(\frac{1}{181} - \frac{1}{220}\right) \times (6{,}86 \times 10^4\ kJ\ mol^{-1})$$
$$= -67\ kJ\ mol^{-1}.$$

Esta diferencia estimada concuerda con el valor de –61 kJ mol^{-1} correspondiente a la diferencia experimental.

Autoevaluación 3.10 Estime el valor de $\Delta_{solv}G^\circ(Cl^-, aq) - \Delta_{solv}G^\circ(Br^-, aq)$ a partir de los datos experimentales y a partir de la ecuación de Born.

[–26 kJ mol^{-1} experimental; –29 kJ mol^{-1} calculada]

Comentario 3.3
La *NIST WebBook* es una buena fuente de sitios para las bases de datos *online* de los datos termodinámicos.

La calorimetría (definida por ΔH directamente y por S a través de la capacidad calorífica) es sólo una de las formas de determinar las energías de Gibbs. También pueden obtenerse a partir de las constantes de equilibrio y de las mediciones electroquímicas (Capítulo 7), y para los gases pueden calcularse utilizando los datos obtenidos a partir de las observaciones espectroscópicas (Capítulo 17).

Combinación de la primera y la segunda ley

La primera y la segunda ley de la termodinámica son importantes para definir el comportamiento de la materia. A través de una fórmula que combine a ambas podemos enfrentar problemas con todas las herramientas de la termodinámica reunidas.

3.7 La ecuación fundamental

Vimos que la primera ley de la termodinámica se podía escribir $dU = dq + dw$. Para un cambio reversible en un sistema cerrado de composición constante y en ausencia de

Copyrighted material

cualquier trabajo extra (no expansivo), podemos establecer $dw_{rev} = -pdV$ y (a partir de la definición de entropía) $dq_{rev} = TdS$, donde p es la presión del sistema y T es su temperatura. Por consiguiente, para un cambio reversible en un sistema cerrado,

$$dU = TdS - pdV \tag{3.43}$$

Sin embargo, dado que dU es una diferencial exacta, su valor es independiente de la vía. Por lo tanto, se obtiene el mismo valor de dU si el cambio se produce en forma irreversible o reversible. En consecuencia, *la ec 3.43 se aplica a cualquier cambio, reversible o irreversible, de un sistema cerrado que no realiza trabajo extra (no expansivo).* Llamaremos a esta combinación de la primera y la segunda ley, la **ecuación fundamental.**

El hecho de que la ecuación fundamental se aplica a los cambios reversibles e irreversibles puede ser extraño a primera vista. La razón es que sólo en el caso de un cambio reversible se puede igualar TdS con dq y $-pdV$ con dw. Por el contrario, cuando el cambio es irreversible, $TdS > dq$ (la desigualdad de Clausius) y $-pdV > dw$. La suma de dw y dq permanece igual a la suma de TdS y $-pdV$, siempre que la composición sea constante.

3.8 Propiedades de la energía interna

La ecuación 3.43 muestra que la energía interna de un sistema cerrado se modifica de una forma simple cuando cambia S o V ($dU \propto dS$ y $dU \propto dV$). Estas proporciones simples sugieren que U debe considerarse una función de S y de V. También podemos considerar a U como una función de otras variables, como S y p o T y V, porque todas ellas se encuentran interrelacionadas; pero la simplicidad de la ecuación fundamental sugiere que $U(S,V)$ es la mejor elección.

La consecuencia *matemática* de que U sea una función de S y de V es que podemos expresar un cambio infinitesimal de dU en términos de dS y dV por

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{3.44}$$

Las dos derivadas parciales son las pendientes de los gráficos de U en función de S y V, respectivamente. Cuando se compara esta expresión con la relación *termodinámica* (ec. 3.43) vemos que, para los sistemas de composición constante,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \tag{3.45}$$

La primera de estas dos ecuaciones es una definición puramente termodinámica de la temperatura (un concepto de la ley cero) expresada como el cociente de los cambios en la energía interna (un concepto de la primera ley) y la entropía (un concepto de la segunda ley) de un sistema cerrado a volumen y composición constantes. Estamos comenzando a generar relaciones entre las propiedades de un sistema y a descubrir el potencial de la termodinámica para establecer relaciones inesperadas.

(a) Relaciones de Maxwell

Un cambio infinitesimal en una función $f(x,y)$ se puede escribir como $df = gdx + hdy$, donde g y h son funciones de x e y. El criterio matemático para que df sea una diferencial exacta (en el sentido de que su integral es independiente de la vía) es que

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \tag{3.46}$$

Dado que la ecuación fundamental, ec. 3.43, es una expresión para una diferencial exacta, las funciones que multiplican a dS y dV (a saber, T y $-p$) deben pasar esta prueba. Por consiguiente, debe darse el caso de que

Comentario 3.4

En el *Comentario 2.5* se introdujeron las derivadas parciales y son objeto de repaso en el *Apéndice 2*. El tipo de resultado de la ec. 3.44 se obtuvo primero en la Sección 2.11, donde tratamos a U como una función de T y V.

Comentario 3.5

Para ilustrar el criterio establecido en la ec. 3.46, se sugiere probar si $df = 2xydx + x^2dy$ es una diferencial exacta. Si se hace $g = 2xy$ y $h = x^2$, se obtiene

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial (2xy)}{\partial y}\right)_x = 2x$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial x^2}{\partial x}\right)_y = 2x$$

Como estos dos coeficientes son iguales, df es exacta.

Copyrighted material

Cuadro 3.5 Las relaciones de Maxwell

A partir de U:	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
A partir de H:	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
A partir de A:	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
A partir de G:	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{3.47}$$

Hemos generado una relación entre magnitudes que, a primera vista, no parecen estar relacionadas.

La ecuación 3.47 es un ejemplo de la **relación de Maxwell**. Sin embargo, aparte de ser inesperada, no parece particularmente interesante. Con todo, sugiere que pueden existir otras relaciones similares que sean más útiles. En efecto, se puede aprovechar el hecho de que H, G y A son funciones de estado para poder deducir tres relaciones más de Maxwell. En cada caso, el argumento para obtener tales relaciones se halla en la misma dirección de razonamiento: dado que H, G y A son funciones de estado, las expresiones para dH, dG y dA cumplen relaciones similares a la de la ec. 3.47. Estas cuatro relaciones están enumeradas en el cuadro 3.5 y las utilizaremos más adelante en este capítulo.

(b) Variación de la energía interna con el volumen

La cantidad $\pi_T = (\partial U/\partial V)_T$, que representa el cambio de la energía interna a medida que el volumen de un sistema cambia de manera isotérmica, tiene un papel central en la manipulación de la primera ley. En la sección *Información adicional 2.2* se utilizó la relación

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{3.48}$$

Esta relación se llama **ecuación termodinámica de estado** porque es una expresión para la presión en términos de una variedad de propiedades termodinámicas del sistema. Ahora estamos listos para deducirla utilizando una relación de Maxwell.

Justificación 3.4 *La ecuación termodinámica de estado*

Obtenemos una expresión para el coeficiente π_T dividiendo ambos miembros de la ec. 3.44 por dV, imponiendo la restricción de la temperatura constante; de ello resulta

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Luego, introducimos las dos relaciones en la ec. 3.45 y la definición de π_T para obtener

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

La tercera relación de Maxwell del cuadro 3.5 permite sustituir $(\partial S/\partial V)_T$ por $(\partial p/\partial T)_V$, con lo cual la ec. 3.48 queda probada.

Ejemplo desarrollado 3.6 *Deducción de una relación termodinámica*

Demuestre termodinámicamente que $\pi_T = 0$ para un gas ideal y calcule su valor para un gas de van der Waals.

Método Demostrar un resultado "termodinámicamente" significa basarse únicamente en las relaciones termodinámicas generales y en las ecuaciones de estado, sin utilizar argumentos moleculares (como la existencia de fuerzas intermoleculares). Sabemos que para un gas ideal, $p = nRT/V$, de modo que esta relación debe utilizarse junto con la ec. 3.48. De manera similar, la ecuación de van der Waals se muestra en el cuadro 1.7 y se debe utilizar junto con la ec. 3.48 para responder la segunda parte de la pregunta.

Respuesta Para un gas ideal escribimos

Copyrighted material

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (nRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

Entonces, la ec. 3.48 se convierte en

$$\pi_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

La ecuación de estado para un gas de van der Waals es

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$

Dado que a y b son independientes de la temperatura,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

Por lo tanto, a partir de la ec. 3.48,

$$\pi_T = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + a\frac{n^2}{V^2} = a\frac{n^2}{V^2}$$

Este resultado para π_T implica que la energía interna de un gas de van der Waals aumenta cuando este se expande de manera isotérmica (es decir, $(\partial U/\partial V)_T > 0$) y que el aumento está relacionado con el parámetro a, el cual representa las interacciones de atracción entre las partículas. Un volumen molar mayor, que corresponde a una separación promedio mayor entre las moléculas, implica atracciones intermoleculares promedio más débiles y en consecuencia la energía total es mayor.

Autoevaluación 3.11 Calcule π_T para un gas que obedece la ecuación virial de estado (cuadro 1.7) $[\pi_T = RT^2(\partial B/\partial T)_V/V_m^2 + \cdots]$

3.9 Propiedades de la energía de Gibbs

Los mismos argumentos que utilizamos para U pueden utilizarse para la energía de Gibbs $G = H - TS$. Esto conduce a expresiones que muestran cómo varía G con la presión y la temperatura, y son importantes para analizar las transiciones de fase y las reacciones químicas.

(a) Consideraciones generales

Cuando el sistema experimenta un cambio de estado, G puede cambiar porque también se modifican H, T y S. Al igual que en la *Justificación 2.1*, para los cambios infinitesimales de cada propiedad escribimos

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

Dado que $H = U + pV$, sabemos que

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

y en consecuencia

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Para un sistema cerrado que no realiza trabajo extra, podemos reemplazar dU por la ecuación fundamental $dU = TdS - pdV$ y obtener

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Copyrighted material

Ahora se anulan cuatro términos del miembro derecho, y concluimos que, para un sistema cerrado en ausencia de trabajo no expansivo y a una composición constante

$$dG = Vdp - SdT \tag{3.49}$$

Esta expresión, que muestra que un cambio en G es proporcional a un cambio en p o T, sugiere que G puede ser mejor considerada como una función de p y T. Esto confirma que G es un parámetro importante en la química porque la presión y la temperatura son usualmente las variables que se encuentran bajo nuestro control. En otras palabras, G sustenta las consecuencias combinadas de la primera y la segunda ley, dado que es particularmente adecuada para su aplicación en química.

Con el mismo argumento que conduce a las relaciones de la ec. 3.45, de la diferencial exacta de $dG = Vdp - SdT$ se deduce

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{3.50}$$

Estas relaciones muestran la magnitud de variación de la energía de Gibbs con la temperatura y la presión (Fig. 3.18). La primera relación implica que:

- Dado que $S > 0$ para todas las sustancias, G siempre *disminuye* cuando la temperatura aumenta (a presión y composición constante).
- Dado que $(\partial G/\partial T)_p$ se vuelve más negativa a medida que aumenta S, G disminuye en forma más abrupta cuando la entropía del sistema es grande.

Por lo tanto, la energía de Gibbs de la fase gaseosa de una sustancia, que posee una entropía molar elevada, es más sensible a la temperatura que sus fases líquida y sólida (Fig. 3.19). De manera similar, la segunda relación implica que:

- Dado que $V > 0$ para todas las sustancias, G siempre *aumenta* cuando la presión del sistema aumenta (a temperatura y composición constante).

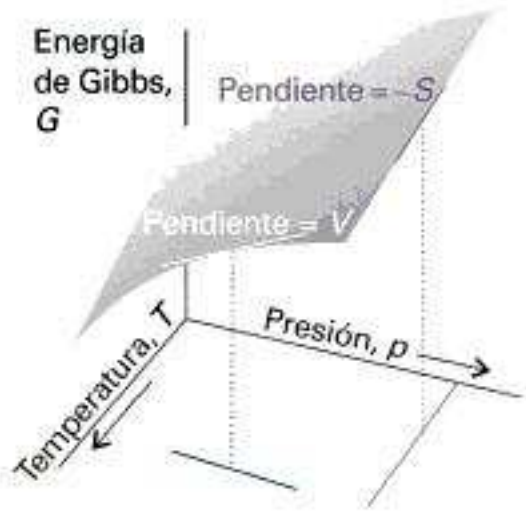


Fig. 3.18 Variación de la energía de Gibbs de un sistema en función de (a) la temperatura a presión constante y (b) la presión a temperatura constante. La pendiente de la primera es igual a la entropía del sistema con signo negativo y la pendiente de la última es igual al volumen.

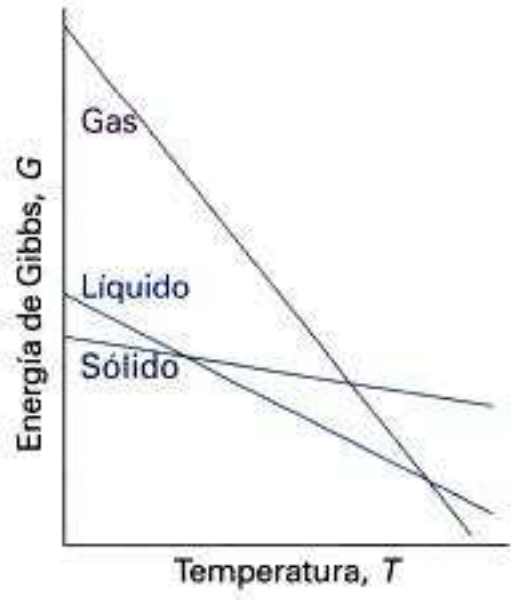


Fig. 3.19 La variación de la energía de Gibbs con la temperatura está determinada por la entropía. Dado que la entropía de la fase gaseosa de una sustancia es mayor que la de la fase líquida, y la entropía de la fase sólida es menor que ésta, los cambios en la energía de Gibbs son más pronunciados en la fase gaseosa, menores en la fase líquida y menores aún en la fase sólida de la sustancia.

Copyrighted material

• Dado que $(\partial G/\partial p)_T$ aumenta con V, G es más sensible a la presión cuando el volumen del sistema es grande.

Teniendo en cuenta que el volumen molar de la fase gaseosa de una sustancia es mayor que la de sus fases condensadas, la energía de Gibbs molar de un gas es más sensible a la presión que sus fases sólida y líquida (Fig. 3.20).

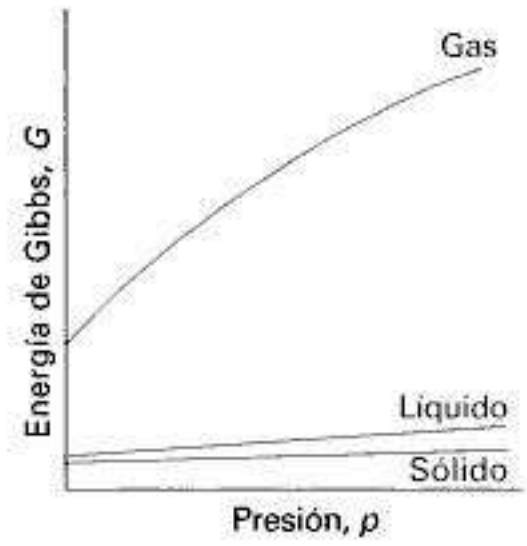


Fig. 3.20 La variación de la energía de Gibbs con la presión está determinada el volumen de la muestra. Dado que el volumen de la fase gaseosa de una sustancia es mayor que el de la misma cantidad en fase líquida, y la entropía de la fase sólida es menor (para la mayoría de las sustancias), los cambios en la energía de Gibbs son más pronunciados en la fase gaseosa, menores en la fase líquida y menores aún en la fase sólida de la sustancia. Dado que el volumen de las fases sólida y líquida de una sustancia son similares, sus energías de Gibbs molares tienen variaciones similares con los cambios de presión.

(b) Variación de la energía de Gibbs con la temperatura

Como señalamos en la introducción, dado que la composición de un sistema en el equilibrio depende de la energía de Gibbs, necesitamos conocer como varía G con la temperatura para poder analizar la respuesta de la composición a la temperatura.

La primera relación en la ec. 3.50, $(\partial G/\partial T)_p = -S$, es nuestro punto de partida para este análisis. A pesar que esta ecuación expresa la variación de G en términos de la entropía, también la podemos expresar en términos de la entalpía utilizando la definición de G en la forma $S = (H - G)/T$. Entonces

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} \tag{3.51}$$

Veremos después que la constante de equilibrio de una reacción está más relacionada con G/T que con G,[9] y es fácil deducir a partir de la última ecuación (véase en la *Justificación* más adelante) que

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \tag{3.52}$$

Esta expresión se denomina **ecuación de Gibbs-Helmholtz**, que muestra que si conocemos la entalpía de un sistema, entonces conoceremos cómo varía G/T con la temperatura.

Justificación 3.5 *La ecuación de Gibbs-Helmholtz*

En primer lugar nótese que

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\frac{1}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right\}$$

Luego utilizamos la ec. 3.51 en la forma

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

Se deduce que

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left\{-\frac{H}{T}\right\} = -\frac{H}{T^2}$$

que es la ec. 3.52.

Comentario 3.6

Para este paso, nosotros utilizamos la regla para la diferenciación de un producto de funciones (lo cual es válido tanto para derivadas parciales como para derivadas ordinarias):

$$\frac{\mathrm{d}uv}{\mathrm{d}x} = u\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} + v\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}$$

Por ejemplo, para diferenciar x^2e^{ax}, escribimos

$$\frac{\mathrm{d}(\overset{u}{x^2}\overset{v}{e^{ax}})}{\mathrm{d}x} = x^2\frac{\mathrm{d}e^{ax}}{\mathrm{d}x} + e^{ax}\frac{\mathrm{d}x^2}{\mathrm{d}x}$$
$$= ax^2e^{ax} + 2xe^{ax}$$

La ecuación de Gibbs-Helmholtz presenta mayor utilidad cuando se la aplica a los cambios, tanto los cambios de estado físico como las reacciones químicas, a presión constante. Por lo tanto, dado que $\Delta G = G_f - G_i$ para el cambio de energía de Gibbs entre los estados final e inicial y dado que la ecuación se aplica a G_f y G_i, podemos escribir

[9] En la Sección 7.2b se dedujo que la constante de equilibrio para una reacción se encuentra relacionada con su energía de Gibbs estándar de reacción por la expresión $\Delta_r G^\ominus/T = -R \ln K$.

Copyrighted material

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{3.53}$$

Esta ecuación muestra que, si conocemos el cambio en la entalpía de un sistema que está experimentando algún tipo de transformación (como evaporación o reacción), entonces sabemos cómo el cambio de energía de Gibbs correspondiente varía con la temperatura. Como veremos, ésta es una información fundamental en química.

(c) Variación de la energía de Gibbs con la presión

Para hallar la energía de Gibbs a una presión determinada en términos de su valor a otra presión, a temperatura constante, en la ec.3. 49 se tiene $dT = 0$ y queda $dG = Vdp$, que se integra:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V\,dp \tag{3.54a}$$

Para cantidades molares,

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m\,dp \tag{3.54b}$$

Esta expresión se aplica a cualquier fase de la materia, pero para evaluarlo necesitamos saber cómo el volumen molar, V_m, depende de la presión.

El volumen molar de una fase condensada cambia sólo levemente con los cambios de presión (Fig. 3.21); entonces, podemos tratar a V_m como una constante y sacarlo de la integral:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m\int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i)V_m \tag{3.55}$$

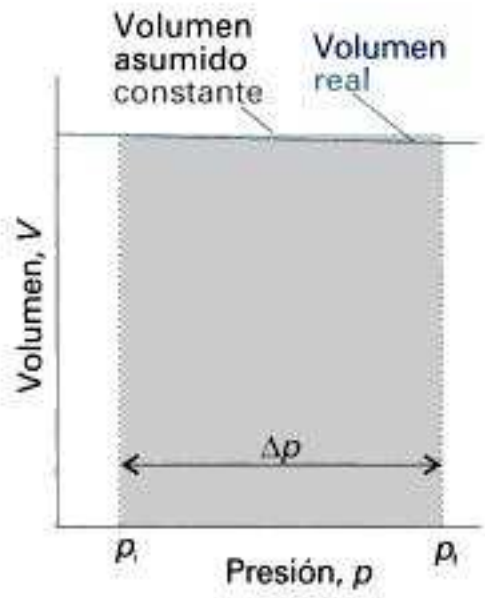


Fig. 3.21 La diferencia en la energía de Gibbs de un sólido o líquido a dos presiones diferentes es igual al área del rectángulo señalada. Hemos asumido que la variación del volumen con la presión es despreciable.

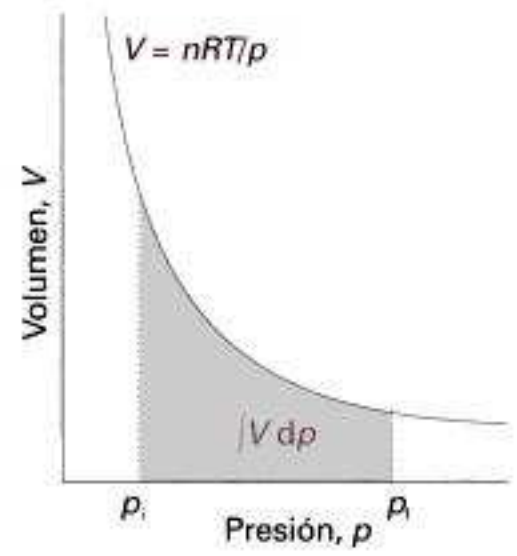


Fig. 3.22 La diferencia en la energía de Gibbs para un gas ideal a dos presiones es igual al área señalada por debajo de la isoterma del gas ideal.

Autoevaluación 3.12 Calcule el cambio en G_m para el hielo a –10°C, con una densidad de 917 kg m^{-3}, cuando la presión aumenta desde 1 hasta 2 bar. [+2,0 J mol^{-1}]

En condiciones normales de laboratorio, el cambio $(p_f - p_i)\,V_m$ es muy pequeño y puede despreciarse. En consecuencia, se puede suponer, en general, que la energía de Gibbs de los sólidos y de los líquidos es independiente de la presión. Sin embargo, si estamos interesados en problemas geofísicos, y teniendo en cuenta que las presiones en el interior de la tierra son enormes, su efecto sobre la energía de Gibbs no puede ignorarse. Si las presiones son tan grandes que existen cambios sustanciales de volumen en el intervalo de integración, entonces debemos utilizar la expresión completa de la ec. 3.54.

Ejemplo 3.10 *Energías de Gibbs a presiones elevadas*

Supóngase que para cierta transición de fase de un sólido $\Delta_{trs}V = +1$ cm^3 mol^{-1} independiente de la presión. Por lo tanto, para un incremento en la presión desde 1 bar (1×10^5 Pa) hasta 3 Mbar ($3{,}0 \times 10^{11}$ Pa), la energía de Gibbs de transición cambia de $\Delta_{trs}G$(1 bar) a

$$\begin{aligned}\Delta_{trs}G(3\text{ Mbar}) &= \Delta_{trs}G(1\text{ bar}) + (1{,}0\times10^{-6}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1})\times(3{,}0\times10^{11}\text{ Pa} - 1{,}0\times10^5\text{ Pa})\\ &= \Delta_{trs}G(1\text{ bar}) + 3{,}0\times10^2\text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

con 1 Pa m^3 = 1 J

Dado que los volúmenes molares de los gases son grandes, la energía de Gibbs de un gas depende en gran medida de la presión. Más aún, debido a que el volumen también varía de manera considerable con la presión, no podemos asumirlo como constante en

Copyrighted material

la integral de la ec. 3.54b (Fig. 3.22). Para un gas ideal, sustituimos $V_m = TR/p$ dentro de la integral y consideramos a RT como una constante, resultando

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT\int_{p_i}^{p_f}\frac{dp}{p} = G_m(p_i) + RT\ln\frac{p_f}{p_i} \qquad (3.56)^\circ$$

Esta expresión muestra que cuando la presión aumenta diez veces a temperatura ambiente, la energía de Gibbs molar aumenta $RT \ln 10 = 6$ kJ mol^{-1}. También se deduce de esta ecuación que, si asumimos $p_i = p^\circ$ (la presión estándar de 1 bar), entonces la energía de Gibbs molar de un gas ideal a una presión p (considérese $p_f = p$) se relaciona con su valor estándar según

$$G_m(p) = G_m^\circ + RT\ln\frac{p}{p^\circ} \qquad (3.57)^\circ$$

Autoevaluación 3.13 Calcule el cambio en la energía de Gibbs molar del vapor de agua (asumiendo que se comporta como un gas ideal) cuando la presión aumenta en forma isotérmica desde 1 bar hasta 2 bar a 298 K. Nótese que, mientras que el cambio en la energía de Gibbs molar para una fase condensada (*Autoevaluación 3.12*) es de unos pocos joules por mol, la respuesta que usted debería obtener para un gas es del orden de kilojoules por mol. [+1,7 kJ mol^{-1}]

La dependencia logarítmica de la energía de Gibbs molar con la presión que surge de la ec. 3.57 se ilustra en la figura 3.23. Esta muy importante expresión, cuya consecuencia desarrollaremos en los siguientes capítulos, se aplica a un gas ideal (y usualmente resulta ser una muy buena aproximación). La *Información adicional 3.2* describe la manera de tener en cuenta el desvío de la idealidad de los gases.

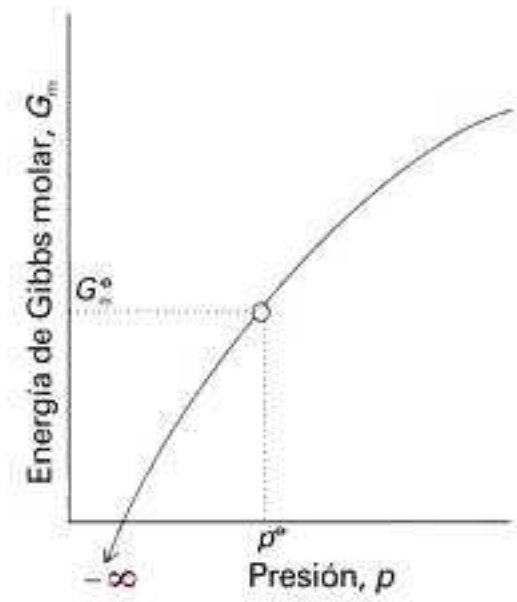


Fig. 3.23 La energía molar de Gibbs de un gas ideal es proporcional al ln p, y el estado estándar se alcanza a p°. Nótese que, cuando $p \to 0$, la energía de Gibbs molar tiende a infinito en valores negativos.

Exploración Muestre cómo la primera derivada de G, $(\partial G/\partial p)_T$, varía con la presión y grafique la expresión resultante en un intervalo de presiones. ¿Cuál es el significado físico de $(\partial G/\partial p)_T$?

Listado de conceptos clave

- ☐ 1. Enunciado de Kelvin de la segunda ley de la termodinámica: No es posible un proceso en el cual el único resultado es la absorción de calor desde el reservorio y su transformación completa a trabajo.
- ☐ 2. Segunda ley en términos de entropía: La entropía de un sistema aislado aumenta en el curso de un proceso espontáneo: $\Delta S_{tot} > 0$.
- ☐ 3. La definición termodinámica de entropía es $dS = dq_{rev}/T$. La definición estadística de entropía está dada por la fórmula de Boltzmann, $S = k \ln W$.
- ☐ 4. Un ciclo de Carnot es un ciclo compuesto por una secuencia de expansiones y compresiones reversibles adiabáticas e isotérmicas.
- ☐ 5. La eficiencia de una máquina térmica es $\varepsilon = |w|/q_c$. La eficiencia de Carnot es $\varepsilon_{rev} = 1 - T_f/T_c$.
- ☐ 6. La escala de Kelvin es una escala termodinámica de temperatura en la cual el punto triple del agua define el punto 273,16 K.
- ☐ 7. La desigualdad de Clausius es $dS \geq dq/T$.
- ☐ 8. La temperatura normal de transición, T_{trs}, es la temperatura a la cual dos fases se encuentran en equilibrio a 1 atm. La entropía de transición, a la temperatura de transición, $\Delta_{trs}S = \Delta_{trs}H/T_{trs}$.
- ☐ 9. La regla de Trouton enuncia que muchos líquidos normales tienen aproximadamente la misma entropía estándar de evaporación (alrededor de 85 J K^{-1} mol^{-1}).
- ☐ 10. La variación de la entropía con la temperatura está dada por $S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f}(C_p/T)dT$.
- ☐ 11. La entropía de una sustancia se mide a partir del área bajo la curva en un gráfico de C_p/T en función de T, utilizando la extrapolación de Debye a bajas temperaturas, $C_p = aT^3$ cuando $T \to 0$.
- ☐ 12. El teorema del calor de Nernst enuncia que el cambio de entropía que acompaña a cualquier transformación física o química se aproxima a cero cuando la temperatura se aproxima a cero: $\Delta S \to 0$ cuando $T \to 0$ siempre que todas las sustancias involucradas se encuentren perfectamente ordenadas.
- ☐ 13. Tercera ley de la termodinámica: La entropía de todas las sustancias perfectamente cristalinas es cero a $T = 0$.
- ☐ 14. La entropía estándar de una reacción se calcula a partir de $\Delta_r S^\circ = \sum_{Productos} \nu S_m^\circ - \sum_{Reactivos} \nu S_m^\circ$.
- ☐ 15. Las entropías estándar molares de los iones en solución se describen sobre una escala en la cual $S^\circ(H^+, aq) = 0$ a todas las temperaturas.

Copyrighted material

☐ 16. La energía de Helmholtz es $A = U - TS$. La energía de Gibbs es $G = H - TS$.

☐ 17. El criterio de espontaneidad puede escribirse como (a) $dS_{U,V} \geq 0$ y $dU_{S,V} \leq 0$, o (b) $dA_{T,V} \leq 0$ y $dG_{T,p} \leq 0$.

☐ 18. El criterio de equilibrio a temperatura y volumen constantes es $dA_{T,V} = 0$. El criterio de equilibrio a temperatura y presión constantes es $dG_{T,p} = 0$.

☐ 19. El trabajo máximo y la energía de Helmholtz están relacionados según $w_{máx} = \Delta A$. El trabajo máximo extra (no expansivo) y la energía de Gibbs están relacionados según $w_{e,máx} = \Delta G$.

☐ 20. La energía de Gibbs estándar de una reacción está dada por $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \sum_{Productos} \nu G^\circ_m - \sum_{Reactivos} \nu G^\circ_m$.

☐ 21. La energía de Gibbs estándar de formación ($\Delta_f G^\circ$) es la energía de Gibbs estándar de reacción para la formación de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados de referencia.

☐ 22. La energía de Gibbs estándar de una reacción puede expresarse en términos de $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_r G^\circ = \sum_{Productos} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{Reactivos} \nu \Delta_f G^\circ$.

☐ 23. La energía de Gibbs estándar de formación de los iones se considera en una escala en la cual $\Delta_f G^\circ(H^+, aq) = 0$ a todas las temperaturas.

☐ 24. La ecuación fundamental es $dU = TdS - pdV$.

☐ 25. Las relaciones de Maxwell se enumeran en el cuadro 3.5.

☐ 26. Una ecuación termodinámica de estado es una expresión para la presión en términos de magnitudes termodinámicas, $\pi_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$.

☐ 27. La energía de Gibbs se encuentra mejor descrita como una función de la presión y la temperatura, $dG = Vdp - SdT$. Las variaciones de la energía de Gibbs con la presión y la temperatura son, respectivamente, $(\partial G/\partial p)_T = V$ y $(\partial G/\partial T)_p = -S$.

☐ 28. La dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura está dada por la ecuación de Gibbs, Helmholtz $(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$.

☐ 29. Para una fase condensada, la energía de Gibbs varía con la presión según $G(p_f) = G(p_i) + V_m\Delta p$. Para un gas perfecto, $G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln(p_f/p_i)$.

Lecturas recomendadas[10]

Artículos y libros

N.C. Craig, Entropy analyses of four familiar processes. *J. Chem. Educ.* **65**, 760 (1988).

J.B. Fenn, *Engines, energy, and entropy*. W.H. Freeman and Co., New York (1982).

F.J. Hale, Heat engines and refrigerators. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **7**, 303. VCH, New York (1993).

D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures*. Wiley, New York (1998).

P.G. Nelson, Derivation of the Second Law of thermodynamics from Boltzmann's distribution law. *J. Chem. Educ.* **65**, 390 (1988).

Fuentes de datos e información

M.W. Chase, Jr. (ed.), *NIST–JANAF thermochemical tables*. Published as *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph no. 9*. American Institute of Physics, New York (1998).

R.C. Weast (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, Vol. 81. CRC Press, Boca Raton (2004).

Información adicional

Información adicional 3.1 *La ecuación de Born*

Los conceptos eléctricos que se requieren para esta deducción se explican en el *Apéndice 3*. La estrategia del cálculo es identificar la energía de Gibbs de solvatación con el trabajo de transferir un ión desde el vacío hacia un solvente. Ese trabajo se calcula considerando la diferencia entre el trabajo de cargar un ión cuando este se encuentra en solución y el trabajo de cargar el mismo ión cuando se encuentra en el vacío.

La interacción de Coulomb entre dos cargas q_1 y q_2 separada por una distancia r se describe como la *energía potencial de Coulomb*:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon r}$$

donde ε es la permitividad del medio. La permitividad en el vacío es $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\ J^{-1}\ C^2\ m^{-1}$. La permitividad relativa (antiguamente denominada "constante dieléctrica") de una sustancia se define como $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$. Los iones no interactúan de manera tan fuerte en un solvente con una permitividad relativa alta (como el agua, con $\varepsilon_r = 80$ a 293 K) como lo hacen en un solvente de permitividad relativa menor (como etanol, con $\varepsilon_r = 25$ a 293 K). Véase el Capítulo 18 para más detalles. La energía potencial de una carga q_1 en presencia de una carga q_2 se puede expresar en términos del *potencial de Coulomb*, ϕ:

$$V = q_1\phi \qquad \phi = \frac{q_2}{4\pi\varepsilon r}$$

Representando a un ión como una esfera de radio r_i inmersa en un medio de permitividad ε, resulta que, cuando la carga de la esfera es q, el potencial eléctrico, ϕ, en su superficie es el mismo que el potencial debido a una carga puntual en su centro; por consiguiente, podemos utilizar la última expresión y escribir

[10] Véanse *lecturas recomendadas* en el Capítulo 2 para hallar artículos, libros y fuentes de datos sobre termodinámica.

Copyrighted material

$$\phi = \frac{q}{4\pi\varepsilon r_i}$$

El trabajo de introducir una carga dq a la esfera es ϕdq. Por lo tanto, el trabajo total de cargar la esfera desde 0 hasta $z_i e$ es

$$w = \int_0^{z_i e} \phi dq = \frac{1}{4\pi\varepsilon r_i} \int_0^{z_i e} q\, dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon r_i}$$

Este trabajo eléctrico de carga, cuando se lo multiplica por la constante de Avogadro, es la energía de Gibbs molar para cargar iones.

El trabajo de cargar un ión en el vacío se obtiene estableciendo que $\varepsilon = \varepsilon_0$, la permitividad en el vacío. El valor correspondiente para cargar un ión en un medio se obtiene estableciendo que $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, donde ε_r es la permitividad relativa del medio. Se deduce que el cambio en la energía de Gibbs molar que acompaña la transferencia de los iones desde el vacío a un solvente es la diferencia entre estos dos parámetros:

$$\Delta_{solv} G^\ominus = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i} = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_r \varepsilon_0 r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i} = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right)$$

que es la ec. 3.42.

Información adicional 3.2 *Gases reales: la fugacidad*

En varias etapas del desarrollo de la fisicoquímica es necesario pasar de considerar sistemas idealizados a sistemas reales. En muchos casos, es deseable preservar la forma de las expresiones que se han deducido para un sistema idealizado. Entonces, las deducciones a partir de los comportamientos idealizados pueden expresarse de manera más simple. Por ejemplo, la dependencia de la energía de Gibbs molar de la presión para un gas real puede asemejarse a la que se observa en la figura 3.24. Para adaptar la ec. 3.57 a este caso, reemplazamos la presión verdadera, p, por una presión efectiva, denominada **fugacidad**,[11] f, y escribimos

$$G_m = G_m^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \qquad [3.58]$$

La fugacidad, una función de la presión y la temperatura, se define de manera tal que esta relación sea exactamente cierta. A pesar de que las expresiones termodinámicas en términos de las fugacidades que se deducen a partir de esta expresión son exactas, ellas son útiles sólo si conocemos cómo interpretar las fugacidades en términos de las presiones reales. Para desarrollar esta relación, escribimos la fugacidad como

$$f = \phi p \qquad [3.59]$$

donde ϕ es el **coeficiente de fugacidad** adimensional, que en general depende de la temperatura, la presión y la identidad del gas.

La ecuación 3.54b es verdadera para todos los gases ya sean reales o ideales. Si se la expresa en términos de la fugacidad aplicando la ec. 3.58, se transforma en

$$\int_{p'}^{p} V_m dp = G_m(p) - G_m(p') = \left\{G_m^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}\right\} - \left\{G_m^\ominus + RT \ln \frac{f'}{p^\ominus}\right\}$$
$$= RT \ln \frac{f}{f'}$$

En esta expresión, f es la fugacidad cuando la presión es p y f' es la fugacidad cuando la presión es p'. Si los gases fueran ideales, podríamos escribir

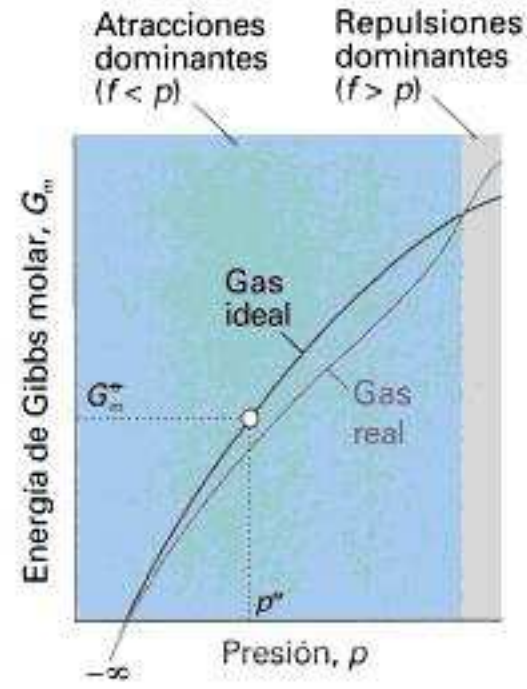


Fig. 3.24 La energía de Gibbs molar de un gas real. Cuando $p \to 0$, la energía de Gibbs molar coincide con el valor para un gas ideal (mostrado por la línea negra). Cuando las fuerzas de atracción son dominantes (a presiones intermedias), la energía de Gibbs molar es menor que la de un gas ideal y las moléculas tienen una menor "tendencia al escape". A altas presiones, cuando las fuerzas repulsivas son dominantes, la energía de Gibbs molar de un gas real es mayor que la de un gas ideal. Por consiguiente, aumenta la "tendencia al escape".

$$\int_{p'}^{p} V_{ideal,m} dp = RT \ln \frac{p}{p'}$$

La diferencia entre estas dos ecuaciones es

$$\int_{p'}^{p} (V_m - V_{ideal,m}) dp = RT\left(\ln \frac{f}{f'} - \ln \frac{p}{p'}\right) = RT \ln\left(\frac{f/f'}{p/p'}\right)$$
$$= RT \ln\left(\frac{f}{f'} \times \frac{p'}{p}\right)$$

la cual se puede reordenar como

$$\ln\left(\frac{f}{p} \times \frac{p'}{f'}\right) = \frac{1}{RT} \int_{p'}^{p} (V_m - V_{ideal,m}) dp$$

Cuando $p' \to 0$, el gas se comporta idealmente y f' se hace igual a la presión, p'. Por lo tanto, $f'/p' \to 1$ cuando $p' \to 0$. Si tomamos este límite, que significa establecer que $f'/p' = 1$ en el miembro de la izquierda y $p' = 0$ en el miembro de la derecha, la ecuación anterior se transforma en

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{ideal,m}) dp$$

Entonces, con $\phi = f/p$,

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{ideal,m}) dp$$

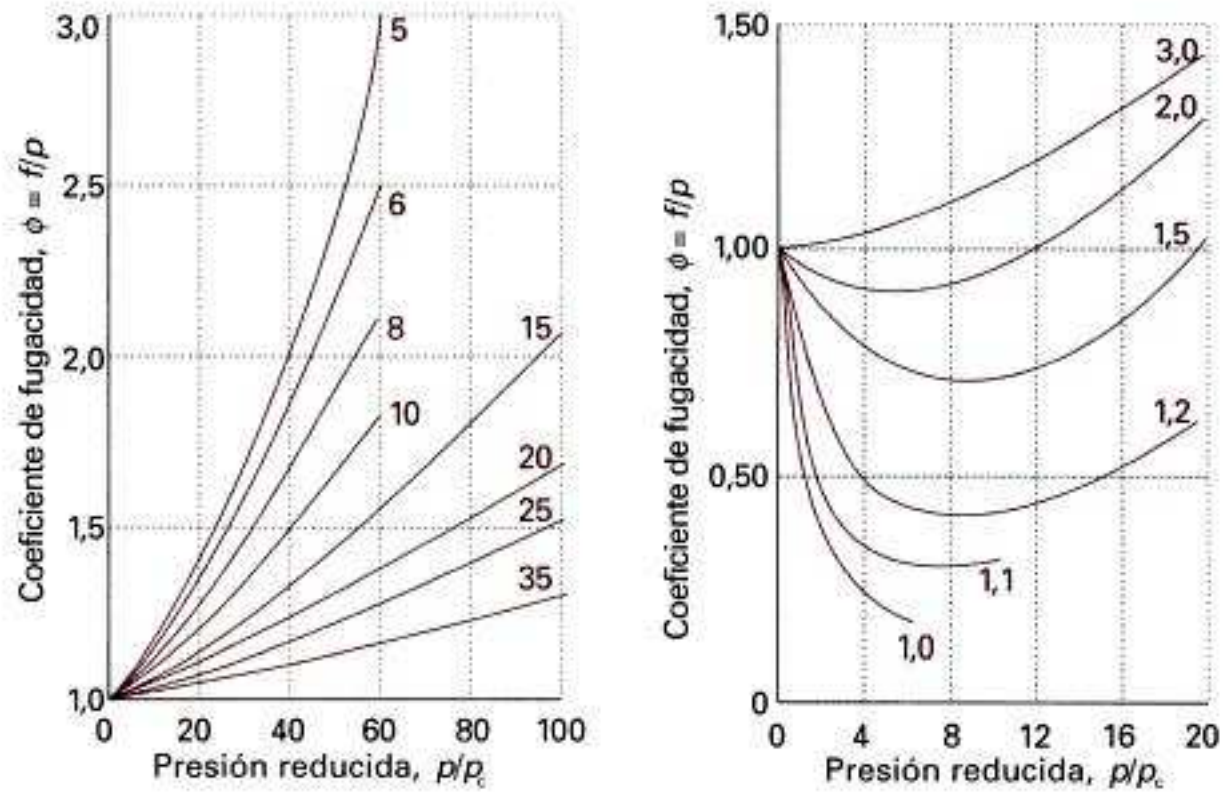
Para un gas ideal, $V_{ideal,m} = RT/p$. Para un gas real $V_m = RTZ/p$, donde Z es el factor de compresión del gas (Sección 1.3). Con estas dos sustituciones, obtenemos

[11] El nombre "fugacidad" deriva del término en latín para "ligereza" en el sentido de "tendencia al escape"; la fugacidad tiene las mismas unidades que la presión.

Copyrighted material

Fig. 3.25 Coeficiente de fugacidad de un gas de van der Waals graficado en función de las variables reducidas de un gas. Las curvas están señalizadas con las temperaturas reducidas $T_r = T/T_c$.

Exploración Evalúe el coeficiente de fugacidad como una función del volumen reducido de un gas de van der Waals y grafique el resultado para una selección de temperaturas reducidas en el intervalo $0{,}8 \leq V_r \leq 3$.



$$\ln \phi = \int_0^p \frac{Z-1}{p}\,dp \qquad (3.60)$$

Dado que sabemos cómo es la variación de Z con la presión hasta la presión de interés, esta expresión nos permite determinar el coeficiente de fugacidad y en consecuencia, por medio de la ec. 3.59, relacionar la fugacidad con la presión del gas.

A partir de la figura 1.14 observamos que para la mayoría de los gases $Z < 1$ hasta presiones moderadas, pero que $Z > 1$ a presiones más altas. Si $Z < 1$ a través de todo el intervalo de integración, entonces la integral en la ec. 3.60 es negativa y $\phi < 1$. Este valor implica que $f < p$ ((las moléculas tienden a pegarse entre sí) y que la energía de Gibbs molar de un gas es menor que la de un gas ideal. A mayores presiones, el intervalo donde $Z > 1$ puede prevalecer sobre el intervalo en el cual $Z < 1$. La integral es entonces positiva, $\phi > 1$, y $f > p$ (son predominantes las interacciones repulsivas y tienden a alejar a las partículas). Ahora, la energía de Gibbs molar del gas es mayor que la de un gas ideal a la misma presión.
La figura 3.25, realizada con cálculos que utilizan la ecuación completa de estado de van der Waals, muestra cómo el coeficiente de fugacidad depende de la presión en términos de las variables reducidas (Sección 1.5). Dado que las constantes críticas están disponibles en el cuadro 1.6, se pueden utilizar los gráficos para realizar estimaciones rápidas de las fugacidades de una amplia variedad de gases. El cuadro 3.6 muestra algunos valores explícitos para el nitrógeno.

Cuadro sinóptico 3.6* La fugacidad del nitrógeno a 273 K

p/atm	f/atm
1	0,99955
10	9,9560
100	97,03
1 000	1 839

* Se muestran más valores en la *Sección de datos*

Preguntas para el análisis

3.1 La evolución de la vida requiere la organización de un número muy grande de moléculas dentro de las células. La formación de los organismos vivos, ¿viola la segunda ley de la termodinámica? Enuncie su conclusión claramente y presente argumentos detallados que la avalen.

3.2 Usted recibe una propuesta inesperada de una persona que se declara a sí mismo un inventor, quien busca inversores para el desarrollo de su última idea: un dispositivo que utiliza el calor extraído de la tierra por una bomba de calor para hervir agua hasta vapor, que es utilizado para calefaccionar una casa y para hacer funcionar una máquina a vapor que propulsa a la bomba de calor. Este procedimiento es potencialmente muy lucrativo, luego de la extracción inicial de energía desde la tierra, no se requerirían más combustibles fósiles para mantener el dispositivo en funcionamiento de manera indefinida. ¿Invertiría usted en esta idea? Enuncie su conclusión claramente y presente argumentos detallados que la avalen.

3.3 Las siguientes expresiones han sido utilizadas para establecer los criterios para el cambio espontáneo: $\Delta S_{tot} > 0$, $dS_{U,V} \geq 0$ y $dU_{S,V} \leq 0$, $dA_{T,V} \leq 0$ y $dG_{T,p} \leq 0$. Analice el origen, significado y aplicabilidad de cada criterio.

3.4 Las siguientes expresiones han sido utilizadas para establecer los criterios para la reversibilidad: $dA_{T,V} = 0$ y $dG_{T,p} = 0$. Analice el origen, significado y aplicabilidad de cada criterio.

3.5 Analice la interpretación física de cualquiera de las relaciones de Maxwell.

3.6 Explique la dependencia de π_T de un gas de van der Waals en términos del significado de los parámetros a y b.

3.7 Sugiera una interpretación física para la dependencia de la energía de Gibbs con la presión.

3.8 Sugiera una interpretación física para la dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura.

Copyrighted material

Ejercicios

Asuma que todos los gases son ideales y que los datos se refieren a 298,15 K, a menos que se indiquen otras condiciones y/o valores.

3.1(a) Calcule el cambio de la entropía cuando se transfieren de manera reversible e isotérmica 25 kJ en forma de calor a un gran bloque de hierro a (a) 0°C, (b) 100°C.

3.1(b) Calcule el cambio de la entropía cuando se transfieren de manera reversible e isotérmica 50 kJ en forma de calor a un gran bloque de cobre a (a) 0°C, (b) 70°C.

3.2(a) Calcule la entropía molar de una muestra de neón a volumen constante a 500 K, sabiendo que a 298 K es 146,22 J K^{-1} mol^{-1}.

3.2(b) Calcule la entropía molar de una muestra de argón a volumen constante a 250 K, sabiendo que a 298 K es 154,84 J K^{-1} mol^{-1}.

3.3(a) Calcule ΔS (para el sistema) cuando el estado de 3,00 moles de átomos de un gas ideal, para el cual $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, cambia de 25°C y 1,00 atm a 125°C y 5,00 atm. ¿Cómo fundamenta usted el signo de ΔS?

3.3(b) Calcule ΔS (para el sistema) cuando el estado de 2,00 moles de moléculas de un gas ideal diatómico, para el cual $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, cambia de 25°C y 1,50 atm a 135°C y 7,00 atm. ¿Cómo fundamenta usted el signo de ΔS?

3.4(a) Una muestra que se compone de 3,00 moles de moléculas de un gas ideal diatómico a 200 K, se comprime en forma reversible y adiabática hasta que su temperatura alcanza los 250 K. Dado que $C_{V,m} = 27{,}5$ J K^{-1} mol^{-1}, calcule q, w, ΔU, ΔH y ΔS.

3.4(b) Una muestra que se compone de 2,00 moles de moléculas de un gas ideal diatómico a 250 K, se comprime en forma reversible y adiabática hasta que su temperatura alcanza los 300 K. Dado que $C_{V,m} = 27{,}5$ J K^{-1} mol^{-1}, calcule q, w, ΔU, ΔH y ΔS.

3.5(a) Calcule ΔH y ΔS_{tot} cuando dos bloques de cobre, cada uno con una masa de 10,0 kg, uno a 100°C y el otro a 0°C, son colocados en contacto en un contenedor aislado. La capacidad calorífica del cobre es 0,385 J K^{-1} g^{-1} y puede asumirse como constante en el intervalo de temperatura considerado.

3.5(b) Calcule ΔH y ΔS_{tot} cuando dos bloques de hierro, cada uno con una masa de 1 kg, uno a 200°C y el otro a 25°C, son colocados en contacto en un contenedor aislado. La capacidad calorífica del hierro es 0,449 J K^{-1} g^{-1} y puede asumirse como constante en el intervalo de temperatura considerado.

3.6(a) Considere un sistema que está formado por 2,0 moles de CO_2(g), inicialmente a 25°C y 10 atm confinados en un cilindro de 10,0 cm^2 de sección transversal. Se permite su expansión adiabática contra una presión externa de 1,0 atm hasta que el pistón se mueve hacia fuera 20 cm. Asuma que el dióxido de carbono se puede considerar como un gas ideal con $C_{V,m} = 28{,}8$ J K^{-1} mol^{-1} y calcule (a) q, (b) w, (c) ΔU, (d) ΔT, (e) ΔS.

3.6(b) Considere un sistema que está formado por 1,5 mol de CO_2(g), inicialmente a 15°C y 9,0 atm confinados en un cilindro de 100,0 cm^2 de sección transversal. Se permite la expansión adiabática de la muestra contra una presión externa de 1,5 atm hasta que el pistón se mueve hacia fuera 15 cm. Asuma que el dióxido de carbono se puede considerar como un gas ideal con $C_{V,m} = 28{,}8$ J K^{-1} mol^{-1} y calcule (a) q, (b) w, (c) ΔU, (d) ΔT, (e) ΔS.

3.7(a) La entalpía de evaporación del cloroformo ($CHCl_3$) es 29,4 kJ mol^{-1} a su punto normal de ebullición de 334,88 K. Calcule (a) la entropía de evaporación del cloroformo a esta temperatura y (b) el cambio de entropía del entrono.

3.7(b) La entalpía de evaporación del metanol es 35,27 kJ mol^{-1} a su punto normal de ebullición de 64,1 K. Calcule (a) la entropía de evaporación del metanol a esta temperatura y (b) el cambio de entropía del entorno.

3.8(a) Calcule la entropía estándar de reacción a 298 K de

(a) $2\,CH_3CHO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CH_3COOH(l)$

(b) $2\,AgCl(s) + Br_2(l) \rightarrow 2\,AgBr(s) + Cl_2(g)$

(c) $Hg(l) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$

3.8(b) Calcule la entropía estándar de reacción a 298 K de

(a) $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

(b) $C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\,O_2(g) \rightarrow 12\,CO_2(g) + 11\,H_2O(l)$

3.9(a) Combine las entropías de reacción calculadas en el Ejercicio 3.8a con las entalpías de reacción y calcule las energías de Gibbs estándar de reacción a 298 K.

3.9(b) Combine las entropías de reacción calculadas en el Ejercicio 3.8b con las entalpías de reacción y calcule las energías de Gibbs estándar de reacción a 298 K.

3.10(a) Utilice las energías de Gibbs estándar de formación para calcular las energías de Gibbs estándar de reacción a 298 K de las reacciones del Ejercicio 3.8a.

3.10(b) Utilice las energías de Gibbs estándar de formación para calcular las energías de Gibbs estándar de reacción a 298 K de las reacciones del Ejercicio 3.8b.

3.11(a) Calcule la energía estándar de Gibbs de la reacción $4\,HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$ a 298 K, a partir de las entropías y entalpías estándar de formación dadas en la *Sección de datos*.

3.11(b) Calcule la energía estándar de Gibbs de la reacción $CO(g) + CH_3OH(l) \rightarrow CH_3COOH(l)$ a 298 K, a partir de las entropías y entalpías estándar de formación dadas en la *Sección de datos*.

3.12(a) La entalpía estándar de combustión del fenol sólido (C_6H_5OH) es −3 054 kJ mol^{-1} a 298 K y su entropía estándar molar es 144 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule la energía de Gibbs estándar de formación del fenol a 298 K.

3.12(b) La entalpía estándar de combustión de la urea sólida ($CO(NH_2)_2$) es −632 kJ mol^{-1} a 298 K y su entropía estándar molar es 104,60 J K^{-1} mol^{-1}. Calcule la energía de Gibbs estándar de formación de la urea a 298 K.

3.13(a) Calcule el cambio de las entropías del sistema y de su entorno y el cambio total de entropía, cuando una muestra de nitrógeno gaseoso de masa 14 g a 298 K y 1,00 bar duplica su volumen en (a) una expansión reversible isotérmica (b) una expansión irreversible isotérmica contra una $p_{ex} = 0$ y (c) una expansión reversible adiabática.

3.13(b) Calcule el cambio de las entropías del sistema y de su entorno y el cambio total de entropía, cuando el volumen de una muestra de argón gaseoso de masa 21 g a 298 K y 1,5 bar aumenta desde 1,2 hasta 4,6 dm^3 en (a) una expansión reversible isotérmica, (b) una expansión irreversible isotérmica contra una $p_{ex} = 0$, y (c) una expansión reversible adiabática.

3.14(a) Calcule el trabajo máximo no expansivo por mol que puede obtenerse a partir de una celda de combustible en la cual la reacción química es la combustión del metano a 298 K.

3.14(b) Calcule el trabajo máximo no expansivo por mol que puede obtenerse a partir de una celda de combustible en la cual la reacción química es la combustión del propano a 298 K.

3.15(a) (a) Calcule la eficiencia de Carnot de una máquina a vapor primitiva que opera a vapor a 100°C y descarga a 60°C. (b) Repita los cálculos para una turbina a vapor moderna que opera con vapor a 300°C y descarga a 80°C.

Copyrighted material

3.15(b) Un cierta máquina térmica opera entre 1 000 y 500 K. (a) ¿Cuál es la eficiencia máxima de la máquina? (b) Calcule el trabajo máximo que puede realizar por cada 1 kJ de calor que le suministra la fuente de calor. (c) ¿Cuánto calor se descarga dentro del sumidero frío en un proceso reversible por cada 1 kJ que le suministra la fuente de calor?

3.16(a) Suponga que 3 mmol es de $N_2(g)$ ocupan 36 cm^3 a 300 K y se expanden a 60 cm^3. Calcule el ΔG para el proceso.

3.16(b) Suponga que 2,5 mmol es de Ar(g) ocupan 72 dm^3 a 298 K y se expanden a 100 dm^3. Calcule el ΔG para el proceso.

3.17(a) El cambio de la energía de Gibbs de un cierto proceso a presión constante se ajusta a la expresión $\Delta G/J = -85{,}40 + 36{,}5(T/K)$. Calcule el valor de ΔS para el proceso.

3.17(b) El cambio de la energía de Gibbs de un cierto proceso a presión constante se ajusta a la expresión $\Delta G/J = -73{,}1 + 42{,}8(T/K)$. Calcule el valor de ΔS para el proceso.

3.18(a) Calcule el cambio de la energía de Gibbs de 35 g de etanol (densidad 0,789 g cm^{-3}) cuando la presión aumenta de manera isotérmica desde 1 a 3 000 atm.

3.18(b) Calcule el cambio de la energía de Gibbs de 25 g de metanol (densidad 0,791 g cm^{-3}) cuando la presión aumenta de manera isotérmica desde 100 kPa a 100 MPa.

3.19(a) Calcule el cambio en el potencial químico de un gas ideal cuando su presión aumenta de manera isotérmica desde 1,8 hasta 29,5 atm a 40°C.

3.19(b) Calcule el cambio en el potencial químico de un gas ideal cuando su presión aumenta de manera isotérmica desde 92 hasta 252 kPa a 50°C.

3.20(a) El coeficiente de fugacidad de un cierto gas a 200 K y 50 bar es 0,72. Calcule la diferencia de su energía de Gibbs molar respecto de la de un gas ideal en el mismo estado.

3.20(b) El coeficiente de fugacidad de un cierto gas a 290 K y 2,1 MPa es 0,68. Calcule la diferencia de su energía de Gibbs molar respecto de la de un gas ideal en el mismo estado.

3.21(a) Estime el cambio en la energía de Gibbs de 1,0 dm^3 de benceno cuando la presión que actúa sobre él aumenta desde 1,0 hasta 100 atm.

3.21(b) Estime el cambio en la energía de Gibbs de 1 dm^3 de agua cuando la presión que actúa sobre él aumenta desde 100 hasta 300 kPa.

3.22(a) Calcule el cambio de la energía de Gibbs molar del hidrógeno gaseoso cuando su presión aumenta de manera isotérmica desde 1,0 hasta 100,0 atm a 298 K.

3.22(b) Calcule el cambio de la energía de Gibbs molar del oxígeno cuando su presión aumenta de manera isotérmica desde 50,0 hasta 100,0 kPa a 300 K.

Problemas*

Asuma que todos los gases son ideales y los datos se refieren a 298 K a menos que se indiquen otras condiciones o valores.

Problemas numéricos

3.1 Calcule la diferencia en la entropía molar (a) entre agua líquida y hielo a –5°C, (b) entre agua líquida y vapor a 95°C y 1,00 atm. Las diferencias entre las capacidades caloríficas de fusión y evaporación son 37,3 J K^{-1} mol^{-1} y –41,91 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. Distinga entre los cambios de entropía de la muestra, del entorno y del sistema total y analice la espontaneidad de la transición a las dos temperaturas.

3.2 La capacidad calorífica del cloroformo (triclorometano, $CHCl_3$) en el intervalo de temperaturas de 240 a 330 K está dada por $C_{p,m}/(J\ K^{-1}\ mol^{-1}) = 91{,}47 + 7{,}5 \times 10^{-2}\,(T/K)$. En un experimento particular, 1 mol de $CHCl_3$ se calienta desde 273 hasta 300 K. Calcule el cambio de la entropía molar de la muestra.

3.3 Un bloque de cobre con una masa de 2 kg ($C_{p,m}$ = 24,44 J K^{-1} mol^{-1}) y una temperatura de 0°C se introduce dentro de un contenedor aislado en el cual hay 1 mol de $H_2O(g)$ a 100°C y 1 atm. (a) Asumiendo que todo el vapor está condensado como agua, ¿cuál será la temperatura final del sistema, el calor transferido del agua al cobre y el cambio de entropía del agua, del cobre y del sistema total? (b) De hecho, hay presente algo de vapor de agua en el equilibrio. A partir de la presión de vapor del agua a la temperatura calculada en (a) y asumiendo que las capacidades caloríficas del agua gaseosa y líquida son constantes, y tomando sus valores a esa temperatura, obtenga un valor mejorado de la temperatura final, del calor transferido y de las diversas entropías. (*Sugerencia:* usted necesitará realizar aproximaciones factibles.)

3.4 Considere un gas ideal contenido en un cilindro y separado por un pistón adiabático sin fricción en dos secciones A y B. Todos los cambios en B son isotérmicos, es decir, un termostato rodea a B para mantener su temperatura constante. Hay 2 moles de un gas en cada una de las secciones. Inicialmente $T_A = T_B = 300$ K, $V_A = V_B = 2{,}00$ dm^3. Se suministra energía como calor a la Sección A y el pistón se mueve hacia la derecha en forma reversible hasta que el volumen final de la Sección B es de 1,00 dm^3. Calcule (a) ΔS_A y ΔS_B, (b) ΔA_A y ΔA_B (c) ΔG_A y ΔG_B, (d) ΔS del sistema total y de su entorno. Si no se pueden obtener valores numéricos, indique si los valores serían positivos, negativos, cero o indeterminados para la información que posee. (Se asume $C_{V,m} = 20$ J K^{-1} mol^{-1}.)

3.5 Un ciclo de Carnot utiliza 1 mol de un gas ideal monoatómico como la sustancia de trabajo a partir de un estado inicial de 10,0 atm y 600 K. Se expande de manera isotérmica a una presión de 1,00 atm (Paso 1) y luego de manera adiabática a una temperatura de 300 K (Paso 2). Esta expansión está seguida de una compresión isotérmica (Paso 3) y luego una compresión adiabática (Paso 4) para llegar nuevamente al estado inicial. Determine los valores de q, w, ΔU, ΔH, ΔS, ΔS_{tot} y ΔG, para cada etapa del ciclo y para el ciclo completo. Exprese su respuesta en forma de cuadro con los valores obtenidos.

3.6 Un mol de moléculas de un gas ideal a 27°C se expande en forma isotérmica desde una presión inicial de 3,00 atm hasta una presión final de 1,00 atm de dos maneras: (a) reversiblemente y (b) contra una presión externa constante de 1,00 atm. Determine los valores de q, w, ΔU, ΔH, ΔS, ΔS_{em} y ΔS_{tot} para cada proceso.

3.7 La entropía estándar molar del $NH_3(g)$ es 192,45 J K^{-1} mol^{-1} a 298 K y su capacidad calorífica está dada por la ec. 2.25 con los coeficientes dados en el cuadro 2.2. Calcule la entropía estándar molar a (a) 100°C y (b) 500°C.

3.8 Un bloque de cobre de una masa 500 g e inicialmente a 293 K se encuentra en contacto térmico con un calentador eléctrico de resistencia de 1,00 kΩ y masa despreciable. Se pasa una corriente de 1 A durante 15 s. Calcule el cambio de entropía del cobre considerando $C_{p,m}$ = 24,4 J K^{-1} mol^{-1}. Luego se repite el experimento con el cobre inmerso en vapor de agua que mantiene su temperatura a 293 K. Calcule el cambio de la entropía del cobre y del agua en este caso.

3.9 Halle una expresión para el cambio de entropía cuando dos bloques de la misma sustancia y de igual masa, uno a la temperatura T_c y otro a T_f se ponen en contacto térmico y se les permite llegar al equilibrio. Evalúe el cambio para

* Los problemas marcados con el símbolo ‡ fueron elaborados por Charles Trapp, Carmen Giunta y Marshall Cady.

Copyrighted material

los dos bloques de cobre, cada uno con una masa de 500 g y $C_{p,m}$ = 24,4 J K^{-1} mol^{-1}, considerando T_c = 500 K y T_f = 250 K.

3.10 Se describe una muestra gaseosa formada por 1 mol de moléculas según la ecuación de estado $pV_m = RT(1 + Bp)$. Inicialmente a 373 K, experimenta una expansión de Joule-Thomson desde 100 hasta 1,00 atm. Dado que $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, $\mu = 0{,}21$ K atm^{-1}, $B = -0{,}525(K/T)$ atm^{-1}, y que estas permanecen constantes en todo el intervalo de temperatura involucrado, calcule ΔT y ΔS para el gas.

3.11 La capacidad calorífica molar del plomo varía con la temperatura de la siguiente manera:

T/K	10	15	20	25	30	50
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	2,8	7,0	10,8	14,1	16,5	21,4
T/K	70	100	150	200	250	298
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	23,3	24,5	25,3	25,8	26,2	26,6

Calcule la entropía estándar de la tercera ley para el plomo a (a) 0°C y (b) 25°C.

3.12 A partir de las entalpías estándar de formación, las entropías estándar y las capacidades caloríficas estándar disponibles en los cuadros de la *Sección de datos*, calcule las entalpías y entropías estándar a 298 y 398 K para la reacción $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$. Asuma que las capacidades caloríficas son constantes para el intervalo de temperatura considerado.

3.13 La capacidad calorífica del hexacianoferrato (II) de potasio anhidro (ferrocianuro de potasio anhidro) varía con la temperatura de la siguiente manera:

T/K	$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	T/K	$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})
10	2,09	100	179,6
20	14,43	110	192,8
30	36,44	150	237,6
40	62,55	160	247,3
50	87,03	170	256,5
60	111,0	180	265,1
70	131,4	190	273,0
80	149,4	200	280,3
90	165,3		

Calcule la entalpía molar relativa a ese valor a $T = 0$ y la entropía de la tercera ley a cada una de estas temperaturas.

3.14 El compuesto 1,3,5–tricloro–2,4,6–trifluorobenceno es un intermediario en la conversión del hexaclorobenceno a hexafluorobenceno, y sus propiedades termodinámicas han sido analizadas a través de la medición de su capacidad calorífica en un amplio intervalo de temperaturas. (R.L. Andon and J.F. Martin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 871 (1973)). Parte de los datos se observan en el siguiente cuadro:

T/K	14,14	16,33	20,03	31,15	44,08	64,81
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	9,492	12,70	18,18	32,54	46,86	66,36
T/K	100,90	140,86	183,59	225,10	262,99	298,06
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	95,05	121,3	144,4	163,7	180,2	196,4

Calcule la entalpía molar relativa a su valor de $T = 0$ y la entropía molar de la tercera ley del compuesto a estas temperaturas.

3.15‡ Dado que $S_m^\circ = 29{,}79$ J K^{-1} mol^{-1} para el bismuto a 100 K y los siguientes datos de capacidades caloríficas enumeradas en el cuadro (D.G. Archer, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 1015 (1995)), calcule la entropía estándar molar del bismuto a 200 K.

T/K	100	120	140	150	160	180	200
$C_{p,m}$/(J K^{-1} mol^{-1})	23,00	23,74	24,25	24,44	24,61	24,89	25,11

Compare el valor con el que obtendría si considera que la capacidad calorífica de 24,44 J K^{-1} mol^{-1} es constante para este intervalo de temperatura.

3.16 Calcule $\Delta_r G^\circ(375\text{ K})$ para la reacción $2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$ a partir del valor $\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$, $\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$ y la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

3.17 Estime la energía de Gibbs estándar de reacción del $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$ a (a) 500 K, (b) 1 000 K, a partir de sus valores a 298 K.

3.18 El factor de compresión del oxígeno a 200 K varía con la presión como se muestra en el siguiente cuadro. Evalúe la fugacidad del oxígeno a esta temperatura y a 100 atm.

p/atm	1,0000	4,00000	7,00000	10,0000	40,00	70,00	100,0
Z	0,9971	0,98796	0,97880	0,96956	0,8734	0,7764	0,6871

Problemas teóricos

3.19 Represente el ciclo de Carnot sobre un diagrama de temperatura y entropía y demuestre que el área encerrada por el ciclo es igual al trabajo realizado.

3.20 Pruebe que dos vías adiabáticas reversibles nunca pueden cruzarse. Asuma que la energía del sistema en consideración es función sólo de la temperatura. (*Sugerencia*: Suponga que estas dos vías se pueden intersecar y completar un ciclo con las dos vías más una vía isotérmica. Considere los cambios que acompañan cada etapa del ciclo y demuestre que entran en conflicto con el enunciado de Kelvin de la segunda ley.)

3.21 Pruebe que la escala de temperatura de un gas ideal y la escala de temperatura termodinámica basada en la segunda ley de la termodinámica difieren una de otra, a lo sumo, en un factor numérico constante.

3.22 La energía de Gibbs molar de un cierto gas está dada por $G_m = RT \ln p + A + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \frac{1}{3}Dp^3$, donde A, B, C y D son constantes. Obtenga la ecuación de estado del gas.

3.23 Evalúe $(\partial S/\partial V)_T$ (a) para un gas de van der Waals, (b) un gas de Dieterici (cuadro 1.7). En una expansión isotérmica, ¿para qué clase de gas (y gas ideal) será mayor ΔS? Explique su conclusión.

3.24 Demuestre que para un gas ideal, $(\partial U/\partial S)_V = T$ y $(\partial U/\partial V)_S = -p$.

3.25 Dos de las cuatro relaciones de Maxwell fueron deducidas en el libro, pero dos no lo fueron. Complete su deducción y demuestre que $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ y $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$.

3.26 Utilice las relaciones de Maxwell para expresar las derivadas (a) $(\partial S/\partial V)_T$ y $(\partial V/\partial S)_p$ y (b) $(\partial p/\partial S)_V$ y $(\partial V/\partial S)_p$ en términos de las capacidades caloríficas, el coeficiente de expansión α y la compresibilidad isotérmica, κ_T.

3.27 Utilice las relaciones de Maxwell para demostrar que la entropía de un gas ideal depende del volumen cuando $S \propto R \ln V$.

3.28 Deduzca la ecuación termodinámica de estado

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Deduzca una expresión para $(\partial H/\partial p)_T$ para (a) un gas ideal y (b) un gas de van der Waals. En este último caso, estime su valor para 1,0 mol de Ar(g) a 298 K y 10 atm. ¿En qué medida cambia la entalpía del argón cuando la presión aumenta en forma isotérmica a 11 atm?.

3.29 Demuestre que si $B(T)$ es el segundo coeficiente virial de un gas y $\Delta B = B(T'') - B(T')$, $\Delta T = T'' - T'$, y T es el promedio de T'' y T', entonces $\pi_T = RT^2\Delta B/V_m^2\Delta T$. Estime π_T para el argón dado que $B(250\text{ K}) = -28{,}0$ cm^3 mol^{-1} y $B(300\text{ K}) = -15{,}6$ cm^3 mol^{-1} a 275 K at (a) 1,0 atm, (b) 10,0 atm.

3.30 El coeficiente de Joule, μ_J, se define como $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U$. Demuestre que $\mu_J C_V = p - \alpha T/\kappa_T$.

3.31 Evalúe π_T para un gas de Dieterici (cuadro 1.7). Justifique de manera física la fórmula de la expresión obtenida.

3.32 La compresibilidad adiabática, κ_S, se define como κ_T (ec. 2.44) pero a entropía constante. Demuestre que para un gas ideal $p\gamma\kappa_S = 1$ (donde γ es la razón de las capacidades caloríficas).

Copyrighted material

3.33 Suponga que se considera que S es una función de p y T. Demuestre que $TdS = C_p dT - \alpha TV dp$. Por consiguiente, demuestre que la energía transferida como calor cuando se aplica un aumento de presión Δp sobre un líquido o sólido incompresible igual a $-\alpha TV\Delta p$. Evalúe q cuando la presión que actúa sobre 100 cm^3 de mercurio a 0°C aumenta en 1 kbar. ($\alpha = 1{,}82 \times 10^{-4}\ K^{-1}$.)

3.34 Suponga que (a) las interacciones de atracción entre las partículas de un gas pueden ser despreciables, (b) la interacción de atracción es dominante en un gas de van der Waals y la presión es lo suficientemente baja para hacer la aproximación $4ap/(RT)^2 \ll 1$. Halle las expresiones para la fugacidad de un gas de van der Waals en términos de la presión y estime su valor para el amonio a 10,00 atm y 298,15 K, en cada caso.

3.35 Halle una expresión para el coeficiente de fugacidad de un gas que sigue la ecuación de estado $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2)$. Utilice la expresión resultante para estimar la fugacidad del argón a 1,00 atm y 100 K utilizando $B = -21{,}13\ cm^3\ mol^{-1}$ y $C = 1\,054\ cm^6\ mol^{-2}$.

Aplicaciones en biología, ciencias del medio ambiente, ciencias de polímeros e ingeniería

3.36 La proteína lisozima se desnaturaliza a una temperatura de transición de 75,5°C y la entalpía estándar de transición es de 509 kJ mol^{-1}. Calcule la entropía de desnaturalización de la lisozima a 25°C, dado que la diferencia entre las capacidades caloríficas a presión constante en la desnaturalización es de 6,28 kJ K^{-1} y puede asumirse que es independiente de la temperatura. *Sugerencia:* imagínese que la transición a 25°C se lleva a cabo en tres etapas: (i) calentamiento de la proteína plegada desde 25°C hasta la temperatura de transición, (ii) desnaturalización a la temperatura de transición y (iii) enfriamiento de la proteína desnaturalizada a 25°C. Dado que la entropía es una función de estado, el cambio de entropía a 25°C es igual a la suma de los cambios de entropía de los pasos.

3.37 A 298 K la entalpía estándar de combustión de la sacarosa es −5 797 kJ mol^{-1} y la energía de Gibbs estándar de reacción es −6 333 kJ mol^{-1}. Estime el trabajo extra no expansivo que puede obtenerse mediante el aumento de la temperatura hasta la temperatura de la sangre, 37°C.

3.38 En las células, la energía liberada por la oxidación de los alimentos (*Impacto en la biología I2.2*) se almacena bajo la forma de adenosina trifosfato (ATP o ATP^{4-}). La esencia de la acción del ATP es su capacidad de perder su grupo fosfato terminal mediante la hidrólisis y formar adenosina difosfato (ADP o ADP^{3-}):

$$ATP^{4-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow ADP^{3-}(aq) + HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

A pH = 7 y 37°C (310 K, temperatura de la sangre) la entalpía y la energía de Gibbs de hidrólisis son $\Delta_r H = -20$ kJ mol^{-1} y $\Delta_r G = -31$ kJ mol^{-1}, respectivamente. Bajo estas condiciones, la hidrólisis de 1 mol de $ATP^{4-}(aq)$ da como resultado la extracción de hasta 31 kJ de energía que pueden ser utilizados para realizar trabajo no expansivo, como por ejemplo la síntesis de proteínas a partir de aminoácidos, la contracción muscular y la activación de los circuitos neuronales en nuestros cerebros. (a) Calcule e indique el signo de la entropía de hidrólisis del ATP a pH = 7,0 y 310 K. (b) Suponga que el radio de una célula normal es de 10 µm y que dentro de ella se hidrolizan 10^6 moléculas de ATP por segundo. ¿Cuál es la densidad de potencial de la célula en watts por metro cúbico (1 W = 1 $J\ s^{-1}$)? Una batería de computadora entrega alrededor de 15 W y tiene un volumen de 100 cm^3. ¿Cuál de las dos tiene mayor densidad de potencial, la célula o la batería? (c) La formación de glutamina a partir de glutamato y los iones amonio requiere de 14,2 kJ mol^{-1} de energía. Ésta es conducida por la hidrólisis del ATP a ADP mediada por la enzima glutamina sintetasa. ¿Cuántos moles de ATP deben hidrolizarse para formar 1 mol de glutamina?

3.39‡ En 1995, el *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* consideró un probable aumento promedio global de la temperatura entre 1 y 3,5°C para el año 2100, siendo 2°C el mejor dato estimado. Dado que el vapor de agua es en sí mismo un gas invernadero, el aumento del contenido de vapor de agua en la atmósfera es un tema de preocupación para los expertos en clima. Prediga el aumento relativo del vapor de agua en la atmósfera sobre la base de un aumento de la temperatura de 2 K, asumiendo que la humedad relativa permanece constante. (La temperatura global promedio actual es 290 K y la presión de vapor de agua en el equilibrio a esa temperatura es de 0,0189 bar.)

3.40‡ Se ha prestado mucha atención en los hidratos de ácido nítrico como posibles catalizadores para reacciones heterogéneas que generan el agujero de ozono de la Antártida. Worsnop y cols., investigaron la capacidad termodinámica de estos hidratos bajo condiciones propias de la atmósfera polar de invierno. (D. R. Worsnop, L. E. Fox, M. S. Zahniser, and S. C. Wofsy, *Science* **259**, 71 (1993)). Ellos obtuvieron información sobre los datos termodinámicos acerca de la sublimación de los mono–, di– y trihidratos a ácido nítrico y vapor de agua, $HNO_3 \cdot nH_2O(g) \rightarrow HNO_3(g) + nH_2O(g)$, donde $n = 1$, 2 y 3. Dados $\Delta_r G°$ y $\Delta_r H°$ para estas reacciones a 220 K, utilice la ecuación de Gibbs-Helmholtz para calcular $\Delta_r G°$ a 190 K.

n	1	2	3
$\Delta_r G°/(kJ\ mol^{-1})$	46,2	69,4	93,2
$\Delta_r H°/(kJ\ mol^{-1})$	127	188	237

3.41‡ J. Gao y J. H. Weiner, en su estudio sobre el origen del estrés a nivel atómico en los sistemas de polímeros densos (*Science* **266**, 748 (1994)), observaron que la fuerza de tensión requerida para mantener la longitud l, de una cadena lineal larga de N enlaces unidos libremente cada una de longitud a, puede interpretarse como que surge de un resorte helicoidal entrópico. Para una cadena de ese tipo, $S(l) = -3kl^2/2Na^2 + C$, donde k es la constante de Boltzmann y C es una constante. Utilizando las relaciones termodinámicas de este capítulo y de los capítulos previos, demuestre que la fuerza de tensión obedece la ley de Hooke, $f = -k_f l$, si asumimos que la energía U es independiente de l.

3.42 Suponga que un motor de combustión interna funciona con octano, para el cual la entalpía de combustión es −5 512 kJ mol^{-1} y considere que la masa de 3,785 litros de combustible es 3 kg. ¿Cuál es la altura máxima, despreciando todas las formas de fricción, a la cual un auto de masa 1 000 kg puede ser conducido con 3,785 litros de combustible teniendo en cuenta que la temperatura del cilindro del motor es 2 000°C y la temperatura de salida es 800°C?

3.43 El ciclo que participa en el funcionamiento de un motor de combustión interna se denomina *ciclo de Otto*. Se puede considerar que el aire es la sustancia de trabajo y se la puede asumir como un gas ideal. El ciclo está formado por los siguientes pasos: (1) compresión adiabática reversible desde A hasta B, (2) aumento reversible de la presión a volumen constante desde B hasta C debido a la combustión de una pequeña cantidad de combustible, (3) expansión reversible adiabática desde C hasta D y (4) disminución reversible de la presión a volumen constante para regresar hasta A. Determine el cambio de la entropía (para el sistema y para el entorno) para cada paso del ciclo y determine una expresión para la eficiencia del ciclo, asumiendo que el calor se suministra en el Paso 2. Evalúe la eficiencia para la relación de compresión 10:1. Asuma que en el estado A, $V = 4\ dm^3$, $p = 1{,}00$ atm y $T = 300$ K, que $V_A = 10\ V_B$, $p_C/p_B = 5$ y que $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

3.44 Para calcular el trabajo necesario para disminuir la temperatura de un objeto, necesitamos considerar como cambia el coeficiente de rendimiento con la temperatura del objeto. (a) Halle una expresión para el trabajo de enfriamiento de un objeto desde T_i hasta T_f cuando el refrigerador se encuentra en una habitación a una temperatura T_c. *Sugerencia:* escriba $dw = dq/c(T)$, relacione dq con dT a través de la capacidad calorífica C_p, e integre la expresión resultante. Asuma que la capacidad calorífica es independiente de la temperatura en el intervalo de interés. (b) Utilice el resultado de la parte (a) para calcular el trabajo necesario para congelar 250 g de agua en un refrigerador a 293 K. ¿Cuánto tiempo le llevará cuando el refrigerador funcione a 100 W?

3.45 La expresión que se aplica al tratamiento de los refrigeradores también describe el comportamiento de las bombas de calor, donde el calor se obtiene de la parte posterior del refrigerador mientras que el frente se utiliza para enfriar el mundo exterior. Las bombas de calor son dispositivos hogareños comunes de calentamiento porque son muy eficientes. Compare el calentamiento de una habitación a 295 K por cada uno de estos dos métodos: (a) conversión directa de 1 kJ de energía eléctrica en un calentador eléctrico y (b) utilización de 1 kJ de energía eléctrica para hacer funcionar una bomba de calor reversible con una salida a 260 K. Analice el origen de la diferencia en la energía que se entrega al interior de la casa por estos dos métodos.

Copyrighted material

Transformaciones físicas de las sustancias puras

4

El estudio de las transiciones de fases de las sustancias puras se encuentra entre las aplicaciones más simples de la termodinámica en la química. Se verá que el diagrama de fases de una sustancia es un mapa de las presiones y las temperaturas a las cuales cada fase es más estable. Primero se describe la interpretación de los diagramas de fases determinados en forma empírica de una selección de materiales. Luego se consideran los factores que determinan las posiciones y las formas de los límites entre las regiones del diagrama. La importancia práctica de las expresiones que serán deducidas se fundamenta en el hecho de que muestran cómo la presión de vapor de una sustancia varía con la temperatura y cómo el punto de fusión varía con la presión. Se verá que las transiciones entre las fases se pueden clasificar analizando de qué manera cambian las numerosas funciones termodinámicas cuando ocurre la transición. Este capítulo también presenta el potencial químico, una propiedad que se halla en el centro del debate sobre transiciones de fases y reacciones químicas.

La vaporización, la fusión, la conversión del grafito en diamante, son ejemplos de cambios de fase sin cambios en la composición química. En este capítulo describiremos tales procesos en forma termodinámica, utilizando como principio guía, la tendencia de los sistemas, a temperatura y presión constante; a minimizar sus energías de Gibbs.

Diagramas de fases

4.1 Las estabilidades de las fases

4.2 Límites de las fases

I4.1 Impacto en la ingeniería química y la tecnología: fluidos supercríticos

4.3 Tres diagramas de fases típicos

Estabilidad de fase y transiciones de fases

4.4 El criterio termodinámico del equilibrio

4.5 La dependencia de la estabilidad de las condiciones

4.6 La ubicación de los límites de las fases

4.7 La clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fases

Listado de conceptos clave

Lecturas recomendadas

Preguntas para el análisis

Ejercicios

Problemas

Diagramas de fases

El diagrama de fases es una de las formas más sucintas de representar los cambios físicos de estado que una sustancia puede experimentar. Esta sección nos introduce en ese concepto.

4.1 Las estabilidades de las fases

Una **fase** de una sustancia es una forma de la materia, completamente uniforme tanto en su composición química como en su estado físico. De este modo, hablamos de fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia y de sus diversas fases sólidas, como las especies alotrópicas blanca y negra del fósforo. Una **transición de fase**, la conversión espontánea de una fase en otra, ocurre a una temperatura característica para una presión determinada. Por consiguiente, a 1 atm, el hielo es la fase estable del agua por debajo de los 0°C, pero por encima de esta temperatura la fase líquida es más estable. Esta diferencia indica que por debajo de 0°C la energía de Gibbs disminuye a medida que el agua líquida cambia a hielo y que por encima de 0°C la energía de Gibbs disminuye a medida que el hielo cambia a agua líquida. La **temperatura de transición**, T_{trs}, es la temperatura a la cual las dos fases se encuentran en equilibrio y la energía de Gibbs es mínima a la presión imperante.

Copyrighted material

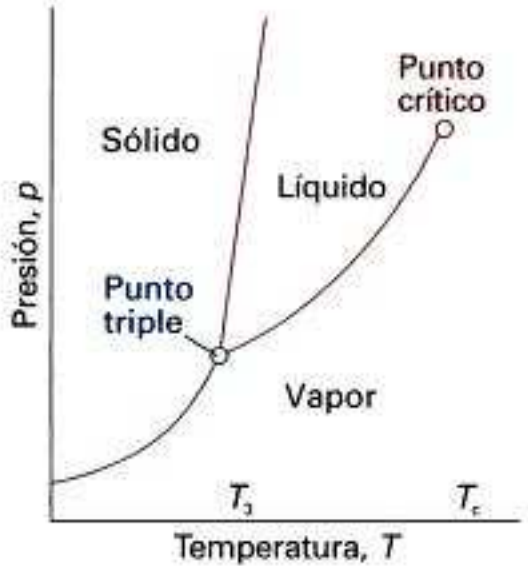


Fig. 4.1 En este diagrama de fases se muestran las regiones generales de presión y temperatura donde el sólido, el líquido y el gas son estables (es decir, donde la energía de Gibbs molar es mínima). Por ejemplo, la fase sólida es la más estable a bajas temperaturas y altas presiones. En los párrafos siguientes ubicaremos los límites precisos entre las regiones.

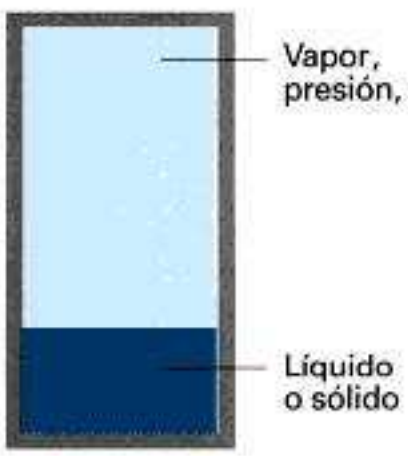


Fig. 4.2 La presión de vapor de un líquido o de un sólido es la presión que ejerce el vapor en equilibrio con la fase condensada.

Comentario 4.1

El libro de la *Web NIST Chemistry* es una buena fuente de vínculos *online* con bases de datos con información sobre las transiciones de fases.

Como se señaló al comienzo del Capítulo 3, hay que distinguir entre la descripción termodinámica de la transición de fase y la velocidad a la cual la transición ocurre. Una transición termodinámicamente espontánea puede ocurrir de manera tan lenta que, en la práctica, no es significativa. Por ejemplo, a temperatura y presión normales, la energía de Gibbs molar del grafito es menor que la del diamante, por lo que existe una tendencia termodinámica del diamante a convertirse en grafito. Sin embargo, para que esta transición ocurra, los átomos de C deben cambiar su ubicación, lo cual representa un proceso extremadamente lento en un sólido a menos que ocurra a altas temperaturas. El estudio de la velocidad con que se alcanza el equilibrio es un problema cinético y se encuentra fuera del área de la termodinámica. En los gases y los líquidos, la movilidad de las moléculas permite que las transiciones de fases ocurran rápidamente, pero en los sólidos la inestabilidad termodinámica puede estar fija. Se denominan **fases metaestables** aquellas fases termodinámicamente inestables que persisten como consecuencia de que la transición se encuentra cinéticamente inhibida. En condiciones normales, el diamante es una fase metaestable del carbono.

4.2 Límites de las fases

El **diagrama de fases** de una sustancia muestra las regiones de presión y temperatura a las cuales sus diversas fases son termodinámicamente estables (Fig. 4.1). Las líneas que separan las regiones, que se denominan **límites de las fases**, muestran los valores de p y T en los que las dos fases coexisten en equilibrio.

Considérese una muestra líquida de una sustancia pura en un recipiente cerrado. La presión del vapor en equilibrio con el líquido se denomina **presión de vapor** de una sustancia (Fig. 4.2). Por consiguiente, el límite de las fases vapor-líquido en un diagrama de fases muestra cómo la presión de vapor de un líquido varía con la temperatura. De manera similar, el límite de las fases sólido-vapor muestra la variación de temperatura de la **presión de vapor de sublimación**, la presión de vapor de una fase sólida. La presión de vapor de una sustancia aumenta con la temperatura porque a temperaturas más altas es mayor la cantidad de moléculas que tienen energía suficiente como para escaparse de sus moléculas vecinas.

(a) Puntos críticos y puntos de ebullición

Cuando un líquido se calienta en un recipiente abierto, el líquido se evapora desde su superficie. A la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a la presión externa, la evaporación puede ocurrir en el volumen total del líquido y el vapor se puede expandir libremente por el entorno. La condición de libre evaporación en el volumen total del líquido se denomina **ebullición**. La temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa se denomina **temperatura de ebullición** a esa presión. Para el caso especial de una presión externa de 1 atm, la temperatura de ebullición se denomina **punto de ebullición normal**, T_e. Con el reemplazo de 1 atm por 1 bar como presión estándar, existe cierta ventaja en utilizar, en su lugar, el **punto de ebullición estándar**: la temperatura a la cual la presión de vapor alcanza 1 bar. Dado que 1 bar es ligeramente menos que 1 atm (1 bar = 0,987 atm), el punto de ebullición estándar de un líquido es ligeramente menor que su punto de ebullición normal. El punto de ebullición normal del agua es 100°C, mientras que su punto de ebullición estándar es 99,6°C.

La ebullición no tiene lugar cuando un líquido se calienta en un recipiente rígido y cerrado. En su lugar, la presión de vapor, y en consecuencia la densidad del vapor, aumentan a medida que la temperatura aumenta (Fig. 4.3). Al mismo tiempo, la densidad del líquido disminuye ligeramente como resultado de su expansión. Se alcanza un estado en el cual la densidad del vapor es igual a la del líquido remanente y por lo tanto, la superficie entre las dos fases desaparece. La temperatura a la cual ocurre este fenómeno se denomina la **temperatura crítica**, T_c, de una sustancia. Esta propiedad fue citada en la Sección 1.3d. La presión de vapor a la temperatura crítica se denomina **presión crítica**, p_c. A la temperatura crítica, y por encima de ella, el recipiente se llena con una única fase uni-

Copyrighted material

forme denominada **fluido supercrítico** y desaparece la interfase. Es decir, por encima de la temperatura crítica, la fase líquida de una sustancia no existe.

(b) Puntos de fusión y puntos triples

La temperatura a la cual, bajo condiciones específicas de presión, las fases sólida y líquida de una sustancia coexisten en el equilibrio se denomina **temperatura de fusión**. Dado que una sustancia se funde a exactamente la misma temperatura a la que se congela, la temperatura de fusión de una sustancia es igual a su **temperatura de congelamiento**. La temperatura de congelamiento cuando la presión es de 1 atm se denomina **punto de congelamiento normal**, y su punto de congelamiento cuando la presión es igual a 1 bar de denomina **punto de congelamiento estándar**. La diferencia entre los puntos de congelamiento normal y estándar es despreciable para la mayoría de los propósitos. El punto de congelamiento normal también se denomina **punto de fusión normal** T_f.

Hay un conjunto de condiciones bajo las cuales las tres fases de una sustancia (usualmente sólido, líquido y vapor) coexisten en equilibrio. Estas condiciones están representadas por el **punto triple**, un punto en el cual coinciden los límites de las tres fases. La temperatura del punto triple se indica como T_3. El punto triple de una sustancia pura se encuentra fuera de nuestro control: éste tiene lugar a presión y temperatura únicas y definidas características de la sustancia. El punto triple del agua se encuentra a 273,16 K y 611 Pa (6,11 mbar, 4,58 Torr) y en ninguna otra combinación de presión y temperatura coexisten en el equilibrio las tres fases del agua (hielo, agua líquida y vapor de agua). La invariabilidad del punto triple es la base de su utilización para la definición de la escala de temperatura termodinámica (Sección 3.2c).

Como podemos observar en la figura 4.1, el punto triple marca la presión más baja a la cual puede existir la fase líquida de una sustancia. Si (como es común) la pendiente del límite entre las fases sólido-líquido está como se muestra en el diagrama, entonces el punto triple también marca la menor temperatura a la cual el líquido puede existir; la temperatura crítica es el límite superior.

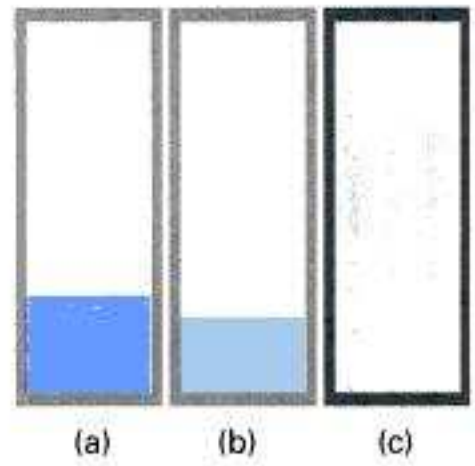


Fig. 4.3 (a) Líquido en equilibrio con su vapor. (b) Cuando el líquido se calienta en un contenedor sellado, aumenta la densidad de la fase vapor y la densidad del líquido disminuye ligeramente. Así se alcanza un estado (c) en el cual las dos densidades son iguales y la interfase entre los dos fluidos desaparece. Esta desaparición tiene lugar a la temperatura crítica. El contenedor necesita ser fuerte: la temperatura crítica del agua es 374°C y la presión de vapor es de 218 atm.

IMPACTO EN LA INGENIERÍA QUÍMICA Y LA TECNOLOGÍA

I4.1 Fluidos supercríticos

El dióxido de carbono supercrítico, $scCO_2$, es el centro de la atención en un número creciente de procesos basados en solventes. La temperatura crítica del CO_2, 304,2 K (31°C) y su presión crítica, 72,9 atm, son fácilmente accesibles; además, el CO_2 es barato y se puede reciclar en forma sencilla. La densidad del $scCO_2$ en su punto crítico es de 0,45 g cm^{-3}. Sin embargo, las condiciones de transporte de cualquier fluido supercrítico dependen en gran medida de su densidad, la cual a su vez es sensible a la presión y a la temperatura. Por ejemplo, las densidades se pueden ajustar desde 0,1 g cm^{-3}, similar a la de un gas, hasta la de 1,2 g cm^{-3}, similar a la de un líquido. Un principio útil para tener en cuenta es que la solubilidad de un soluto es una función exponencial de la densidad del fluido supercrítico; en consecuencia, pequeños incrementos en la presión, particularmente aquellos cercanos al punto crítico, pueden tener grandes efectos en la solubilidad.

Una gran ventaja de $scCO_2$ es que no quedan residuos nocivos una vez que se deja evaporar el solvente; por consiguiente, sumado a su baja temperatura crítica, el $scCO_2$ es ideal para el procesamiento de alimentos y la producción de productos farmacéuticos. Por ejemplo, se lo utiliza para eliminar la cafeína del café. Los fluidos supercríticos también se emplean cada vez más en los procesos de limpieza a seco, lo cual evita el uso de hidrocarburos clorados, que son carcinogénicos y tienen efectos perjudiciales sobre el medioambiente.

El CO_2 supercrítico ha sido utilizado desde la década de 1960 como la fase móvil de la *cromatografía de fluidos supercríticos* (SFC), pero dejó de ser empleado cuando surgió la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), una tecnología más conveniente. Sin embargo, ha vuelto el interés en la SFC debido a que con este procedimiento se pueden realizar separaciones que no pueden lograrse fácilmente con HPLC, como la separación de lípidos y fosfolípidos. Se pueden analizar muestras tan pequeñas como

Copyrighted material

de 1 pg. La ventaja esencial de la SCF es que los coeficientes de difusión en los fluidos supercríticos son de un orden de magnitud mayor que en los líquidos; por lo tanto, hay menos resistencia a la transferencia de solutos a través de la columna, lo cual da como resultado que las separaciones se logran en forma más rápida o con mayor resolución.

No obstante, el principal problema con el $scCO_2$ es que el fluido no es un muy buen solvente y se necesitan tensioactivos para inducir la disolución de muchos solutos potencialmente interesantes. De hecho, la limpieza a seco basada en $scCO_2$ depende de la disponibilidad de tensioactivos económicos, al igual que la utilización del $scCO_2$ como solvente para los catalizadores homogéneos, como los complejos de metales. Parece haber dos estrategias principales para resolver los problemas de solubilización. Una solución consiste en utilizar estabilizadores poliméricos fluorados o basados en siloxanos, que permiten que las reacciones de polimerización se lleven a cabo en presencia de $scCO_2$. La desventaja de la utilización comercial de estos estabilizadores es su elevado costo. Una estrategia alternativa y más económica es la utilización de copolímeros de poli(éter-carbonato). Los copolímeros se pueden hacer más solubles en $scCO_2$ ajustando la relación entre los grupos éter y carbonato.

La temperatura crítica del agua es 374°C y su presión es 218 atm. Las condiciones para utilizar scH_2O son, por ende, mucho más exigentes que para utilizar $scCO_2$, y las propiedades del fluido son muy sensibles a la presión. Por consiguiente, a medida que la densidad del scH_2O disminuye, las características de una solución cambian de aquellas que se presentan en una solución acuosa a las que se encuentran en una solución no acuosa y finalmente, a las presentes en una solución gaseosa. Una consecuencia es que los mecanismos de reacción pueden cambiar de aquellos que involucran iones a los que involucran radicales.

4.3 Tres diagramas de fases típicos

Ahora se verá cómo aparecen estas características generales en los diagramas de fases de sustancias puras.

(a) Dióxido de carbono

En la figura 4.4 se muestra el diagrama de fases del dióxido de carbono. Las características que se destacan son la pendiente positiva del límite sólido-líquido (la dirección de esta línea es característica de la mayoría de las sustancias), que indica que la temperatura de fusión del dióxido de carbono sólido aumenta a medida que la presión aumenta. Nótese también que, como el punto triple se encuentra por encima de 1 atm, el dióxido de carbono líquido no puede existir a presiones atmosféricas normales cualquiera sea la temperatura, y que el sólido sublima cuando se lo deja abierto (de allí proviene el nombre de "hielo seco"). Para obtener el líquido, es necesario ejercer una presión de al menos 5,11 atm. Los cilindros de dióxido de carbono generalmente contienen el líquido o el gas comprimido, lo cual implica una presión de vapor de 67 atm a 25°C si el gas y el líquido se encuentran en el equilibrio. Cuando el gas sale a presión a través de la válvula, se enfría por el efecto de Joule-Thomson y, por consiguiente, se condensa formando un sólido similar a la nieve finamente dividida.

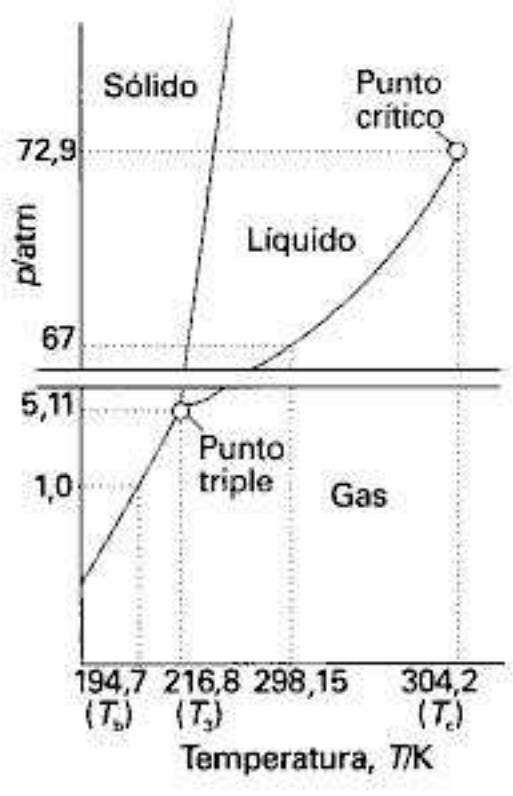


Fig. 4.4 Diagrama de fases experimental para el dióxido de carbono. Nótese que, como el punto triple se halla a una presión muy por encima de la atmosférica, el dióxido de carbono líquido no existe en condiciones normales (se debe aplicar una presión de al menos 5,11 atm).

(b) Agua

La figura 4.5 es el diagrama de fases del agua. El límite líquido-vapor en el diagrama de fases resume de qué forma la presión de vapor del agua líquida varía con la temperatura. También resume cómo la temperatura de ebullición varía con la presión: simplemente leemos la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión atmosférica imperante. El límite sólido-líquido muestra de qué forma varía la temperatura de fusión con la presión. Su pendiente muy pronunciada indica que se necesitan presiones enormes para lograr cambios significativos. Nótese que la línea posee una pendiente negativa hasta 2 kbar, lo cual significa que la temperatura de fusión desciende a medida que la presión aumenta. La razón para este comportamiento casi único puede encontrarse en

Copyrighted material

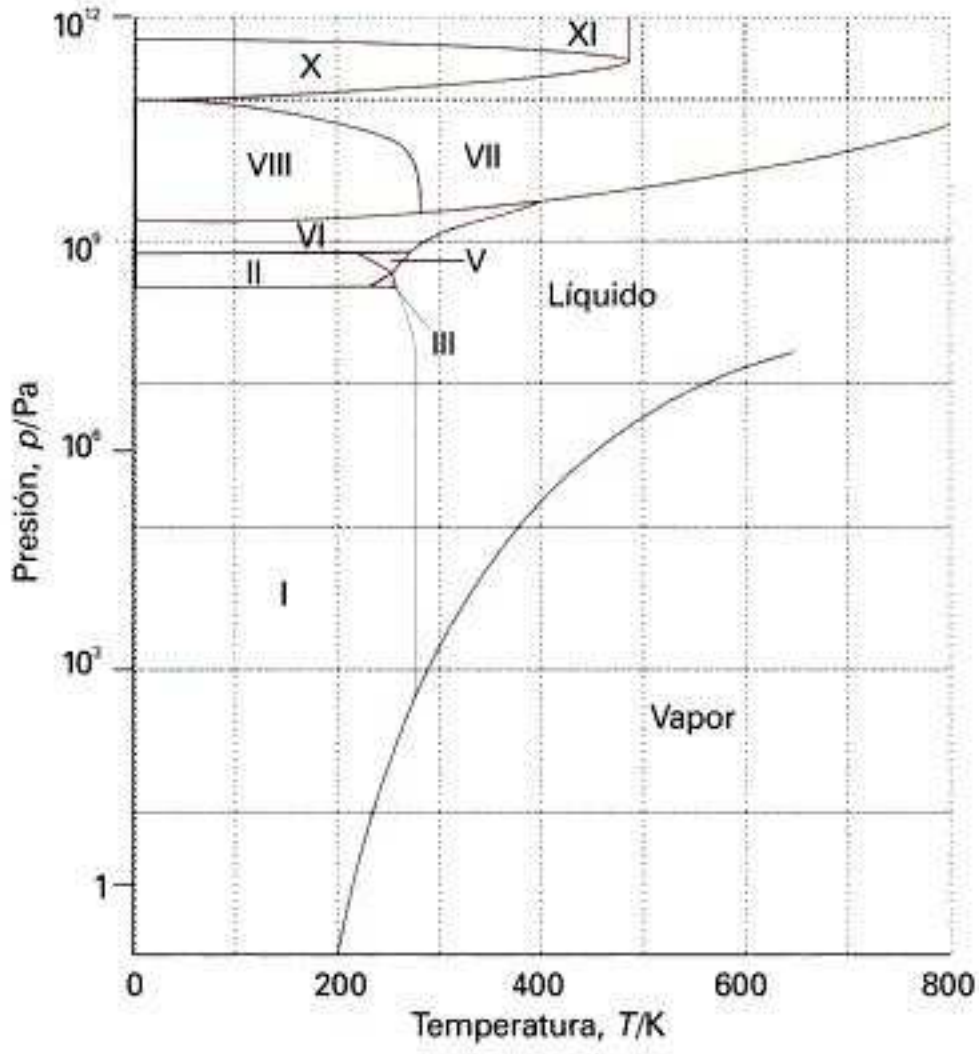


Fig. 4.5 Diagrama de fases experimental del agua que muestra las diferentes fases sólidas.

Fig. 4.6 Fragmento de la estructura del hielo (hielo-I). Cada O está unido por enlaces covalentes a dos átomos de H y por dos puentes de hidrógeno a átomos de O vecinos, formando un ordenamiento tetraédrico.

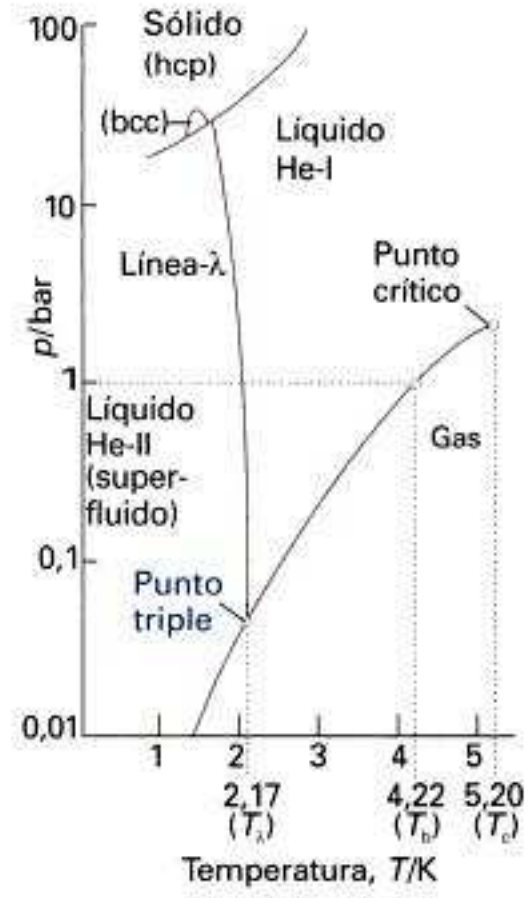


Fig. 4.7 Diagrama de fases del helio (^{4}He). La línea-λ señala las condiciones bajo las cuales las dos fases líquidas se encuentran en equilibrio. El helio II es la fase superfluida. Nótese que se debe ejercer una presión de más de 20 bar antes de que se pueda obtener helio sólido. Los nombres hcp y bcc indican diferentes fases sólidas en las cuales los átomos se empacan juntos de manera diferente: hcp indica una estructura hexagonal compacta y bcc indica una estructura cúbica centrada en el cuerpo (véase la Sección 20.1 para la descripción de estas estructuras).

la disminución en el volumen que tiene lugar durante la fusión, y en consecuencia es más favorable para el sólido transformarse en líquido a medida que la presión aumenta. La disminución del volumen es el resultado de la estructura molecular muy abierta del hielo: como se muestra en la figura 4.6, las moléculas de agua se mantienen unidas por medio de puentes de hidrógeno, pero durante la fusión la estructura colapsa en forma parcial y el líquido se vuelve más denso que el sólido.

La figura 4.5 muestra que el agua tiene una fase líquida pero muchas fases sólidas diferentes además del hielo ordinario (en la Figura 4.5 "hielo I"). Alguna de estas fases se funde a temperaturas altas. Por ejemplo, el hielo VII se funde a 100°C pero sólo existe por encima de 25 kbar. Nótese que en el diagrama se observan cinco puntos triples más además del punto triple en el cual coexisten el vapor, el líquido y el hielo I. Cada uno de ellos tiene lugar a presión y temperatura definidas que no se pueden cambiar. Las fases sólidas del hielo difieren en el ordenamiento de las moléculas de agua: bajo la influencia de presiones muy altas, los puentes de hidrógeno colapsan y las moléculas de H_2O adoptan ordenamientos diferentes. Estos **polimorfos**, o diferentes fases sólidas, del hielo pueden ser los responsables del avance de los glaciares, debido a que el hielo de la parte inferior de los glaciares se encuentra sometido a presiones muy altas cuando yace sobre rocas dentadas.

(c) Helio

La figura 4.7 muestra el diagrama de fases del helio. El helio tiene un comportamiento inusual a bajas temperaturas. Por ejemplo, las fases sólida y gaseosa del helio nunca se encuentran en equilibrio, no importa cuán baja sea la temperatura: los átomos son tan livianos que vibran con un movimiento de gran amplitud aún a muy bajas temperaturas y el sólido simplemente se dispersa. Se puede obtener helio sólido, pero sólo manteniendo a los átomos juntos mediante la aplicación de presión.

Copyrighted material

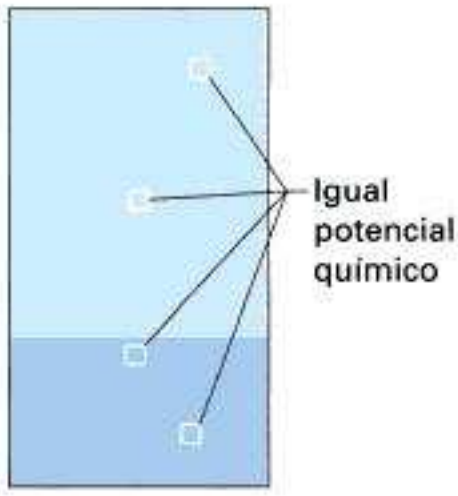


Fig. 4.8 Cuando dos o más fases se encuentran en equilibrio, el potencial químico de una sustancia (y en una mezcla, de un componente) es el mismo en cada fase y es el mismo en todos los puntos de cada fase.

Cuando se considera al helio a bajas temperaturas, es necesario distinguir entre los dos isótopos ^{3}He y ^{4}He. El helio-4 puro presenta dos fases líquidas. En el diagrama, la fase señalada como He-I se comporta como un líquido normal y la fase He-II como un **superfluido**; se lo denomina así porque fluye sin viscosidad.[1] Suponiendo que no consideremos a las sustancias líquidas cristalinas que se analizaron en la Sección 6.6, el helio es la única sustancia conocida con un límite líquido-líquido, que se muestra como la **línea-λ** (línea lambda) en la figura 4.7. El diagrama de fases del helio-3 difiere del diagrama de fases del helio-4, pero también tiene una fase superfluido. El helio-3 es poco común en el sentido de que la entropía del líquido es menor que la del sólido y la fusión es exotérmica.

Estabilidad de fase y transiciones de fases

Ahora se verá cómo las consideraciones termodinámicas pueden justificar las características de los diagramas de fases que acabamos de describir. Todas nuestras consideraciones se fundamentarán en la energía de Gibbs de una sustancia, y en particular en su energía de Gibbs molar, G_m. De hecho, esta magnitud tendrá un papel tan importante en este capítulo y en el resto del texto que le asignaremos un nombre y un símbolo especiales, **potencial químico**, μ (mu). Para un sistema de un solo componente, "la energía de Gibbs molar" y el "potencial químico" son sinónimos, de modo que $\mu = G_m$, pero en el Capítulo 5 se verá que el potencial químico tiene un significado más amplio y una definición más general. El nombre "potencial químico" también es ilustrativo: a medida que se desarrolle el concepto, se verá que μ es una medida del potencial que tiene una sustancia para experimentar un cambio en un sistema. En este capítulo, refleja el potencial de una sustancia para experimentar un cambio físico. En el Capítulo 7 se mostrará que μ refleja el potencial de una sustancia para experimentar un cambio químico.

4.4 El criterio termodinámico del equilibrio

Basamos nuestro análisis en las siguientes consecuencias de la segunda ley: *en el equilibrio, el potencial químico de una sustancia es el mismo en la totalidad de la muestra, sin importar cuántas fases se encuentren presentes.* Cuando las fases líquida y sólida de una sustancia se encuentran en equilibrio, el potencial químico de la sustancia es el mismo en la totalidad del sistema (Fig. 4.8).

Para comprender la validez de esta observación, considérese un sistema donde el potencial químico de una sustancia es μ_1 en una ubicación y μ_2 en otra. En ambas ubicaciones la sustancia puede encontrarse en la misma fase o en fases diferentes. Cuando una cantidad dn de la sustancia se transfiere de una ubicación a otra, la energía de Gibbs del sistema cambia según $-\mu_1 \mathrm{d}n$ cuando el material sale de la ubicación 1, y según $+\mu_2 \mathrm{d}n$ cuando el material se agrega a la ubicación 2. Por consiguiente, el cambio total es $\mathrm{d}G = (\mu_2 - \mu_1)\mathrm{d}n$. Si el potencial químico de la ubicación 1 es mayor que el de la ubicación 2, la transferencia está acompañada de una disminución de G y, por lo tanto, tiene tendencia a ocurrir espontáneamente. Sólo cuando $\mu_1 = \mu_2$ no habrá cambios en G y sólo entonces el sistema se encontrará en equilibrio. Concluimos que la temperatura de transición, T_{trs}, es la temperatura a la cual los potenciales químicos de las dos fases son iguales.

4.5 La dependencia de la estabilidad de las condiciones

A bajas temperaturas y siempre que la presión no sea tan baja, la fase sólida de una sustancia posee el potencial químico más bajo y, por lo tanto, es la fase más estable. Sin embargo, los potenciales químicos de las diferentes fases cambian con la temperatura de diversas formas, y por encima de cierta temperatura el potencial químico de otra fase (quizás otra fase sólida, una líquida o una gaseosa) puede ser el más bajo. Cuando esto ocurre, la transición a la segunda fase es espontánea y tiene lugar si es cinéticamente factible.

[1] Estudios recientes sugieren que el agua también puede tener una fase líquida superfluida.

Copyrighted material

(a) La dependencia de la estabilidad de la fase de la temperatura

La dependencia de la energía de Gibbs de la temperatura se expresa en términos de la entropía del sistema mediante la ec. 3.50 ($(\partial G/\partial T)_p = -S$). Dado que el potencial químico de una sustancia pura es sólo otra manera de nombrar a su energía de Gibbs molar, se deduce que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \tag{4.1}$$

Esta relación muestra que, a medida que la temperatura aumenta, el potencial químico de una sustancia pura disminuye: $S_m > 0$ para todas las sustancias, por lo que la pendiente del gráfico de μ en función de T es negativa.

La ec. 4.1 implica que la pendiente de un gráfico de μ en función de la temperatura es más pronunciada para los gases que para los líquidos, porque $S_m(g) > S_m(l)$. La pendiente también es más pronunciada para el líquido que para el sólido correspondiente, porque casi siempre $S_m(l) > S_m(s)$. Estas características se ilustran en la figura 4.9. Cuando la temperatura es lo suficientemente elevada, la pronunciada pendiente negativa de $\mu(l)$ resulta en su caída por debajo de $\mu(s)$, y en consecuencia el líquido se vuelve la fase estable: el sólido se funde. El potencial químico de la fase gaseosa disminuye abruptamente a medida que la temperatura aumenta (dado que la entropía molar del vapor es tan alta), y entonces se llegará a una temperatura en la cual el potencial se encuentra en su valor más bajo. Entonces la fase estable es la gaseosa y el líquido se evaporiza espontáneamente.

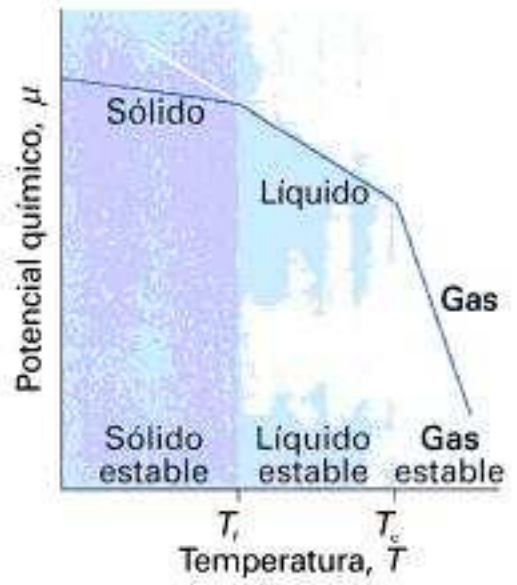


Fig. 4.9 Esquema que representa la dependencia respecto del potencial químico de la temperatura en las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia (en la práctica, las líneas son curvas). La fase con el potencial químico más bajo a una temperatura específica es la más estable a esa temperatura. Las temperaturas de transición, las temperaturas de fusión y de ebullición (T_f y T_e, respectivamente), son las temperaturas a las cuales los potenciales químicos de las dos fases son iguales.

(b) La respuesta de la fusión a la aplicación de presión

La mayoría de las sustancias se funden a mayores temperaturas cuando se las somete a presión. Es como si la presión evitara la formación de la fase líquida, menos densa. Existen excepciones a este comportamiento que incluyen, por ejemplo, al agua, para la cual el líquido es más denso que el sólido. La aplicación de presión al agua promueve la formación de la fase líquida. Es decir, el agua se congela a una temperatura más baja cuando se encuentra bajo presión.

Podemos comprender la respuesta de las temperaturas de fusión a la presión de la siguiente manera. La variación del potencial químico con la presión se expresa (la segunda ec. 3.50) por medio de

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \tag{4.2}$$

Esta ecuación muestra que la pendiente de un gráfico de potencial químico en función de la presión es igual al volumen molar de la sustancia. Un aumento en la presión eleva el potencial químico de cualquier sustancia pura (porque $V_m > 0$). En la mayoría de los casos, $V_m(l) > V_m(s)$ y la ecuación predice que un aumento en la presión eleva más el potencial químico del líquido que el potencial químico del sólido. Como se muestra en la figura 4.10a, el efecto de la presión en tales casos es el aumento leve de la temperatura de fusión. Sin embargo, para el agua es $V_m(l) < V_m(s)$ y, por lo tanto, un aumento en la

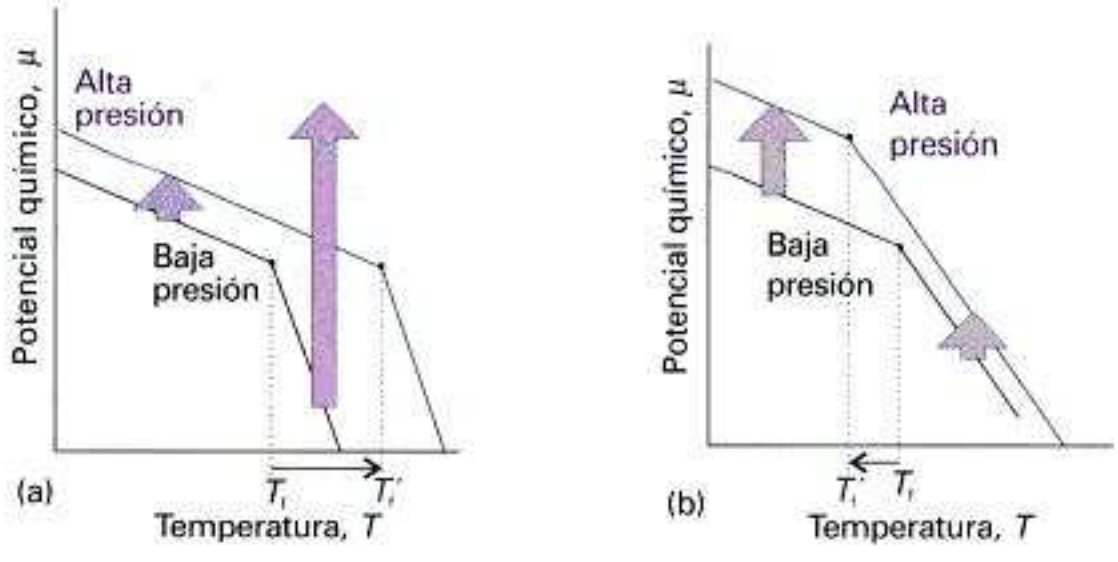


Fig. 4.10 La variación del potencial químico de una sustancia con la presión depende del volumen molar de la fase. Las líneas muestran de forma esquemática el efecto de la presión creciente sobre el potencial químico de las fases sólida y líquida (en la práctica, las líneas son curvas), y los efectos correspondientes sobre las temperaturas de congelamiento. (a) En este caso el volumen molar del sólido es más pequeño que el del líquido y $\mu(s)$ aumenta menos que $\mu(l)$. Como resultado, la temperatura de congelamiento se eleva. (b) Aquí el volumen molar es mayor para el sólido que para el líquido (como para el agua), y $\mu(s)$ aumenta más que $\mu(l)$, y la temperatura de congelamiento disminuye.

Copyrighted material

presión eleva el potencial químico del sólido más que el del líquido. En este caso, la temperatura de fusión disminuye levemente (Fig. 4.10b).

Ejemplo desarrollado 4.1 *Evaluación del efecto de la presión sobre el potencial químico*

Calcule el efecto del aumento de la presión desde 1 hasta 2 bar a 0°C sobre los potenciales químicos del hielo y del agua. En estas condiciones, las densidades del hielo y del agua líquida son 0,917 g cm^{-3} y 0,999 g cm^{-3}, respectivamente.

Método A partir de la ec. 4.2 sabemos que, cuando la presión cambia en un valor de Δp, el cambio en el potencial químico de una sustancia incompresible es $\Delta\mu = V_m\Delta p$. Por consiguiente, para responder la pregunta, necesitamos conocer los volúmenes molares de las dos fases del agua. Estos valores se obtienen a partir de la densidad de masa, ρ, y de la masa molar, M, mediante la relación de $V_m = M/\rho$. Por lo tanto, utilizaremos la expresión $\Delta\mu = M\Delta p/\rho$.

Respuesta La masa molar del agua es 18,02 g mol^{-1} ($1{,}802 \times 10^{-2}$ kg mol^{-1}); por lo tanto,

$$\Delta\mu(\text{hielo}) = \frac{(1{,}802 \times 10^{-2}\ \text{kg mol}^{-1}) \times (1{,}00 \times 10^{5}\ \text{Pa})}{917\ \text{kg m}^{-3}} = +1{,}97\ \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu(\text{agua}) = \frac{(1{,}802 \times 10^{-2}\ \text{kg mol}^{-1}) \times (1{,}00 \times 10^{5}\ \text{Pa})}{999\ \text{kg m}^{-3}} = +1{,}80\ \text{J mol}^{-1}$$

Interpretamos los resultados numéricos de la siguiente manera: el potencial químico del hielo aumenta en forma más pronunciada que el del agua y, por lo tanto, si se encuentran inicialmente en equilibrio a 1 bar, entonces a una presión de 2 bar habría una tendencia del hielo a fundirse.

Autoevaluación 4.1 Calcule el efecto del incremento de la presión en un bar sobre las fases líquida y sólida del dióxido de carbono en equilibrio (masa molar 44 g mol^{-1}), con densidades de 2,35 g cm^{-3} y 2,5 g cm^{-3}, respectivamente.

[$\Delta\mu(\text{l}) = +1{,}87$ J mol^{-1}, $\Delta\mu(\text{s}) = +1{,}76$ J mol^{-1}; se forma el sólido]

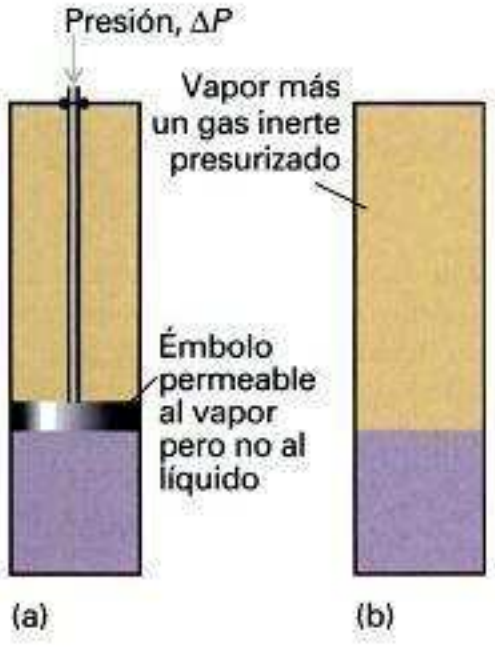


Fig. 4.11 Se puede aplicar presión a las fases condensadas (a) por medio de la compresión de la fase condensada o (b) sometiéndola a un gas inerte presurizado. Cuando se aplica presión, la presión de vapor de la fase condensada aumenta.

(c) El efecto de la presión que se aplica sobre la presión de vapor

Cuando se aplica presión a una fase condensada, su presión de vapor aumenta: en efecto, las moléculas se dispersan hacia fuera de la fase y se escapan como gas. La presión se puede aplicar sobre una fase condensada en forma mecánica o sometiéndola a la presión que ejerce un gas inerte (Fig. 4.11); en este último caso, la presión de vapor es la presión parcial del vapor en equilibrio con la fase condensada, y entonces hablamos de la **presión de vapor parcial** de una sustancia. Una complicación (que ignoramos aquí), es que, si la fase condensada es un líquido, entonces el gas presurizado podría disolverse y cambiar las propiedades del líquido. Otra complicación es que las moléculas de la fase gaseosa podrían atraer a las moléculas de la fase líquida hacia afuera mediante un proceso denominado **solvatación del gas**, la unión de las moléculas de la fase líquida a las especies de la fase gaseosa.

Como se muestra en la *Justificación 4.1*, la relación cuantitativa entre la presión de vapor, p, cuando se aplica una presión ΔP (donde ΔP se refiere a la variación de presión que experimenta el líquido) y la presión de vapor, p^*, del líquido en ausencia de una presión adicional es

$$p = p^* e^{V_m(\text{l})\Delta P/RT} \tag{4.3}$$

Esta ecuación muestra cómo aumenta la presión de vapor cuando se incrementa la presión que actúa sobre la fase condensada.

Copyrighted material

Justificación 4.1 *La presión de vapor de un líquido presurizado*

Calculamos la presión de vapor de un líquido presurizado teniendo en cuenta el hecho de que, en el equilibrio, los potenciales químicos del líquido y de su vapor son iguales: $\mu(l) = \mu(g)$. Se deduce que, para cualquier cambio que preserve el equilibrio, el cambio resultante en $\mu(l)$ debe ser igual al cambio en $\mu(g)$; por lo tanto, podemos escribir $d\mu(l) = d\mu(g)$. Cuando la presión P en el líquido aumenta en dP, el potencial químico del líquido cambia según $d\mu(l) = V_m(l)dP$. El potencial químico del vapor cambia según $d\mu(g) = V_m(g)dp$, donde dp es el cambio en la presión de vapor que estamos tratando de hallar. Si consideramos al vapor como un gas ideal, el volumen molar puede ser reemplazado por $V_m(g) = RT/p$ y obtenemos

$$d\mu(g) = \frac{RTdp}{p}$$

Luego, igualamos los cambios en los potenciales químicos del vapor y del líquido:

$$\frac{RTdp}{p} = V_m(l)dP$$

Esta ecuación puede ser integrada una vez establecidos los límites de la integración.

Cuando no existe una presión adicional que actúa sobre el líquido, P (recordemos que P es la presión que experimenta el líquido) es igual a la presión de vapor normal p^*; así entonces, cuando $P = p^*$, también podemos decir que $p = p^*$. Si sobre el líquido actúa una presión adicional ΔP, de modo que $P = p + \Delta P$, la presión de vapor es p (el valor que queremos hallar). Si consideramos que el efecto de la presión sobre la presión de vapor es pequeño (como resulta ser), una buena aproximación será reemplazar p en el término $p + \Delta P$ por p^* y, entonces, fijar el límite superior de la integral en $p^* + \Delta P$. Por lo tanto, las integrales a resolver son las siguientes:

$$RT\int_{p^*}^{p}\frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^*+\Delta P} V_m(l)dP$$

Ahora dividimos ambos términos por RT y asumimos que el volumen molar del líquido es el mismo a lo largo del pequeño intervalo de las presiones involucradas:

$$\int_{p^*}^{p}\frac{dp}{p} = \frac{V_m(l)}{RT}\int_{p^*}^{p^*+\Delta P} dP$$

Entonces ambas integraciones son directas y obtenemos

$$\ln\frac{p}{p^*} = \frac{V_m(l)}{RT}\Delta P$$

la cual, reordenada, es la ec. 4.3, dado que $e^{\ln x} = x$.

Ejemplo 4.1 *Efecto de la presión sobre la presión de vapor del agua líquida.*

Para el agua, que tiene una densidad de 0,997 g cm^{-3} a 25°C y, por consiguiente, un volumen molar de 18,1 cm^3 mol^{-1}, cuando la presión se incrementa en 10 bar (es decir $\Delta P = 1{,}0 \times 10^5$ Pa)

$$\frac{V_m(l)\Delta P}{RT} = \frac{(1{,}81 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}) \times (1{,}0 \times 10^6\ \text{Pa})}{(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})} = \frac{1{,}81 \times 1{,}0 \times 10}{8{,}3145 \times 298}$$

donde hemos utilizado 1 J = 1 Pa m^3. Se deduce que $p = 1{,}0073p^*$, un incremento del 0,73%.

Autoevaluación 4.2 Calcule el efecto de un incremento en la presión de 100 bar sobre la presión de vapor del benceno a 25°C, que tiene una densidad de 0,879 g cm^{-3}.

Copyrighted material

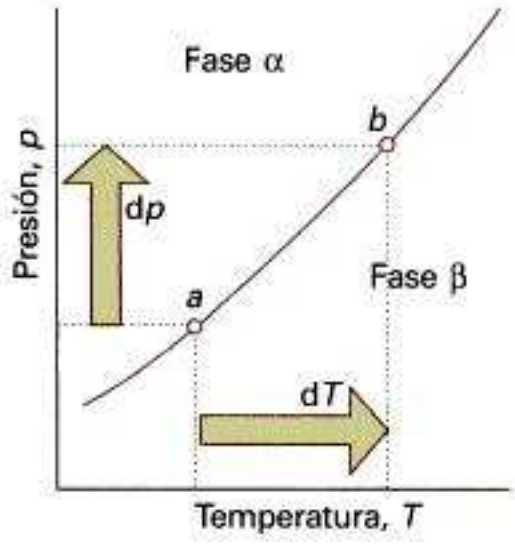


Fig. 4.12 Cuando se aplica presión a un sistema en el cual las dos fases se encuentran en equilibrio (en *a*), se perturba el equilibrio. Se lo puede restablecer cambiando la temperatura, y de ese modo moviendo el estado del sistema hasta *b*. Se deduce que existe una relación entre d*p* y d*T* que asegura que el sistema permanezca en el equilibrio cuando se cambia alguna de las variables.

4.6 La ubicación de los límites de las fases

Podemos hallar la ubicación precisa de los límites de las fases –las presiones y las temperaturas a las cuales las dos fases pueden coexistir– teniendo en cuenta que, cuando dos fases se encuentran en equilibrio, sus potenciales químicos deben ser iguales. Por lo tanto, donde las fases α y β están en equilibrio,

$$\mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p,T) \tag{4.4}$$

Si resolvemos esta ecuación para p en términos de T, obtenemos una ecuación para el límite de las fases.

(a) Las pendientes de los límites de las fases

Parece más fácil analizar los límites de las fases en términos de sus pendientes, dp/dT. Asumamos que p y T cambian infinitesimalmente, pero de modo tal que las dos fases α y β permanezcan en equilibrio. Los potenciales químicos de las fases son iguales al inicio (las dos fases están en equilibrio) y permanecen iguales cuando las condiciones cambian a otro punto sobre el límite de fase, donde las dos fases continúan en equilibrio (Fig. 4.12). Por lo tanto, los cambios en los potenciales químicos de las dos fases deben ser iguales y podemos escribir $\mathrm{d}\mu_\alpha = \mathrm{d}\mu_\beta$. Dado que a partir de la ec. 3.49 ($\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$) sabemos que $\mathrm{d}\mu = -S_\mathrm{m}\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}\mathrm{d}p$ para cada fase, se deduce que

$$-S_{\alpha,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\alpha,\mathrm{m}}\mathrm{d}p = -S_{\beta,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + V_{\beta,\mathrm{m}}\mathrm{d}p$$

donde $S_{\alpha,\mathrm{m}}$ y $S_{\beta,\mathrm{m}}$ son las entropías molares de las fases y $V_{\alpha,\mathrm{m}}$ y $V_{\beta,\mathrm{m}}$ sus volúmenes molares. Por consiguiente,

$$(V_{\beta,\mathrm{m}} - V_{\alpha,\mathrm{m}})\mathrm{d}p = (S_{\beta,\mathrm{m}} - S_{\alpha,\mathrm{m}})\mathrm{d}T \tag{4.5}$$

la cual se reordena para obtener la **ecuación de Clapeyron**:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{trs}}S}{\Delta_{\mathrm{trs}}V} \tag{4.6}$$

En esta expresión $\Delta_{\mathrm{trs}}S = S_{\beta,\mathrm{m}} - S_{\alpha,\mathrm{m}}$ y $\Delta_{\mathrm{trs}}V = V_{\beta,\mathrm{m}} - V_{\alpha,\mathrm{m}}$ son la entropía y el volumen de transición, respectivamente. La ecuación de Clapeyron es una expresión exacta para la pendiente del límite de la fase y se aplica a cualquier equilibrio de fases de cualquier sustancia pura. Implica que podemos utilizar los datos termodinámicos para predecir la apariencia de los diagramas de fases y para comprender sus formas. Una utilidad más práctica es la predicción de la respuesta de los puntos de congelamiento y ebullición a la aplicación de presión.

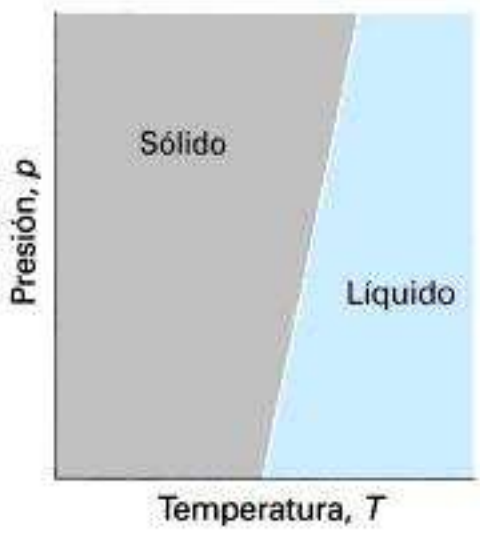


Fig. 4.13 Un típico límite de fase sólido-líquido con una pendiente positiva pronunciada. Esta pendiente implica que, a medida que la presión aumenta, la temperatura de fusión aumenta. La mayoría de las sustancias se comportan de esta forma.

(b) El límite sólido-líquido

La fusión está acompañada de un cambio en la entalpía molar, $\Delta_{\mathrm{fus}}H$, y tiene lugar a una temperatura T. En consecuencia, la entropía molar de la fusión a una temperatura T es $\Delta_{\mathrm{fus}}H/T$ (Sección 3.3), y la ecuación de Clapeyron se convierte en

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{fus}}H}{T\Delta_{\mathrm{fus}}V} \tag{4.7}$$

donde $\Delta_{\mathrm{fus}}V$ es el cambio en el volumen molar que tiene lugar durante la fusión. La entalpía de la fusión es positiva (la única excepción es el helio-3) y el cambio de volumen es usualmente positivo y siempre pequeño. Por lo tanto, la pendiente dp/dT es pronunciada y normalmente positiva (Fig. 4.13).

Podemos obtener la fórmula para el límite de las fases mediante la integración de dp/dT, asumiendo que $\Delta_{\mathrm{fus}}H$ y $\Delta_{\mathrm{fus}}V$ cambian tan poco con la temperatura y la presión que pueden ser considerados constantes. Si la temperatura de fusión es T^* cuando la presión es p^* y es T cuando la presión es p, la integración que se requiere es

Copyrighted material

$$\int_{p^*}^{p} \mathrm{d}p = \frac{\Delta_{\mathrm{fus}}H}{\Delta_{\mathrm{fus}}V}\int_{T^*}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

Por consiguiente, la ecuación aproximada para el límite sólido-líquido es

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\mathrm{fus}}H}{\Delta_{\mathrm{fus}}V}\ln\frac{T}{T^*} \tag{4.8}$$

Esta ecuación fue originalmente deducida por James Thomson, el hermano de William (Lord Kelvin). Cuando T es cercana a T^*, el logaritmo puede aproximarse mediante

$$\ln\frac{T}{T^*} = \ln\left(1 + \frac{T-T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T-T^*}{T^*}$$

en consecuencia,

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\mathrm{fus}}H}{T^*\Delta_{\mathrm{fus}}V}(T-T^*) \tag{4.9}$$

Esta expresión es la ecuación de una recta con una pendiente pronunciada cuando se grafica p en función de T (como en la Figura 4.13).

Comentario 4.2

Los cálculos que incluyen logaritmos naturales a menudo se hacen más simples si tenemos en cuenta que, para que $-1 < x < 1$, $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 \cdots$. Para $x \ll 1$, una buena aproximación es $\ln(1+x) = x$.

(c) El límite líquido-vapor

La entropía de vaporización a una temperatura T es igual a $\Delta_{\mathrm{vap}}H/T$; por lo tanto, la ecuación de Clapeyron para el límite líquido-vapor es

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{T\Delta_{\mathrm{vap}}V} \tag{4.10}$$

La entalpía de vaporización es positiva; $\Delta_{\mathrm{vap}}V$ es grande y positiva. Por lo tanto, $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ es positiva, pero es mucho menor que para el límite sólido-líquido. Se deduce que $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ es grande, y por consiguiente que la temperatura de ebullición responde más a la presión que la temperatura de congelación.

Ejemplo desarrollado 4.2 *Estimación del efecto de la presión sobre la temperatura de ebullición*

Estime la magnitud del efecto del aumento de la presión sobre el punto de ebullición de un líquido.

Método Para utilizar la ec. 4.10 se necesita estimar el miembro derecho. En el punto de ebullición, el término $\Delta_{\mathrm{vap}}H/T$ es la constante de Trouton (Sección 3.3b). Dado que el volumen molar de un gas es mucho mayor que el volumen molar de un líquido, podemos escribir

$$\Delta_{\mathrm{vap}}V = V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g}) - V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \approx V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})$$

y tomar, en lugar de $V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g})$, el volumen molar de un gas ideal (al menos, a bajas presiones).

Respuesta La constante de Trouton tiene el valor de 85 J K^{-1} mol^{-1}. El volumen molar de un gas ideal es alrededor de 25 dm^3 mol^{-1} a 1 atm y cerca, pero por encima, de la temperatura ambiente. Por lo tanto,

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \approx \frac{85\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}}{2{,}5\times10^{-2}\ \mathrm{m^3\ mol^{-1}}} = 3{,}4\times10^3\ \mathrm{Pa\ K^{-1}}$$

Copyrighted material

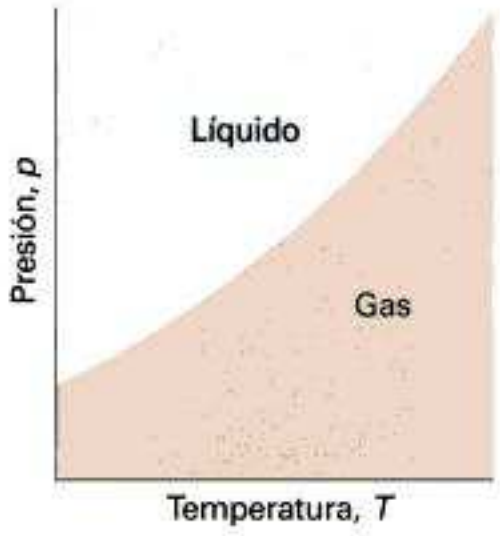


Fig. 4.14 Un típico límite de fase líquido-vapor. El límite puede considerarse como un gráfico de la presión de vapor en función de la temperatura. Nótese que, en algunas descripciones de los diagramas de fase en los cuales se utiliza una escala logarítmica para la presión, el límite de fase tiene la curvatura opuesta (véase Fig. 4.7). Este límite de fase termina en el punto crítico (no se muestra).

utilizando 1 J = 1 Pa m^3. El valor hallado corresponde a 0,034 atm K^{-1}, y por consiguiente a dT/dp = 29 K atm^{-1}. Por lo tanto, se puede esperar que un cambio de presión de +0,1 atm cambie la temperatura de ebullición en alrededor de +3 K.

Autoevaluación 4.3 Estime dT/dp para el agua a su punto de ebullición normal utilizando la información del cuadro 3.2 y $V_m(g) = RT/p$. [28 K atm^{-1}]

Dado que el volumen molar de un gas es mucho mayor que el volumen molar de un líquido, podemos escribir $\Delta_{vap}V \approx V_m(g)$ (como en el *Ejemplo desarrollado 4.2*). Más aún, si el gas se comporta idealmente $V_m(g) = RT/p$. Estas dos aproximaciones convierten a la ecuación exacta de Clapeyron en

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(RT/p)}$$

la cual se reordena para convertirse en la **ecuación de Clausius-Clapeyron** para la variación de la presión de vapor con la temperatura:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \qquad (4.11)^\circ$$

(Hemos utilizado $dx/x = d\ln x$.) Al igual que la ecuación de Clapeyron, la ecuación de Clausius-Clapeyron es importante para comprender la apariencia de los diagramas de fases, particularmente la localización y la forma de los límites de las fases líquido-vapor y sólido-vapor. Nos permite predecir cómo la presión de vapor varía con la temperatura y cómo varía la temperatura de ebullición con la presión. Por ejemplo, si además asumimos que la entalpía de vaporización es independiente de la temperatura, esta ecuación se puede integrar de la siguiente forma:

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} d\ln p = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

donde p^* es la presión de vapor cuando la temperatura es T^* y p es la presión de vapor cuando la temperatura es T. El resultado de la integral de la izquierda es $\ln(p/p^*)$; por consiguiente, las dos presiones de vapor están relacionadas según

$$p = p^* e^{-\chi} \qquad \chi = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) \qquad (4.12)^\circ$$

La ec. 4.12 se grafica como el límite líquido-vapor en la figura 4.14. La línea no se extiende más allá de la temperatura crítica T_c, porque por encima de esta temperatura el líquido no existe.

Ejemplo 4.2 *Efecto de la temperatura sobre la presión de vapor de un líquido*

La ec. 4.12 puede utilizarse para estimar la presión de vapor de un líquido a cualquier temperatura a partir de su punto de ebullición normal, la temperatura a la cual la presión de vapor es de 1 atm (101 kPa). En consecuencia, dado que el punto de ebullición normal del benceno es 80°C (353 K) y (a partir del cuadro 2.3) $\Delta_{vap}H^\circ$ = 30,8 kJ mol^{-1}, para calcular la presión de vapor a 20°C (293 K), escribimos

$$\chi = \frac{3{,}08\times10^4\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{293\ \text{K}} - \frac{1}{353\ \text{K}}\right) = \frac{3{,}08\times10^4}{8{,}3145}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{353}\right)$$

Copyrighted material

y sustituimos este valor en la ec. 4.12 con $p^* = 101$ kPa. El resultado es 12 kPa. El valor experimental es 10 kPa.

Nota sobre buenas prácticas Como las funciones exponenciales son tan sensibles, es de buena práctica realizar los cálculos numéricos de este tipo sin evaluar los pasos intermedios ni utilizar valores redondeados.

(d) El límite sólido-vapor

La única diferencia entre este caso y el anterior es el reemplazo de la entalpía de vaporización por la entalpía de sublimación, $\Delta_{sub}H$. Dado que la entalpía de sublimación es mayor que la entalpía de vaporización ($\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$), la ecuación predice una pendiente más pronunciada para la curva de sublimación que para la curva de vaporización a temperaturas similares, cercana a donde se encuentran en el punto triple (Fig. 4.15).

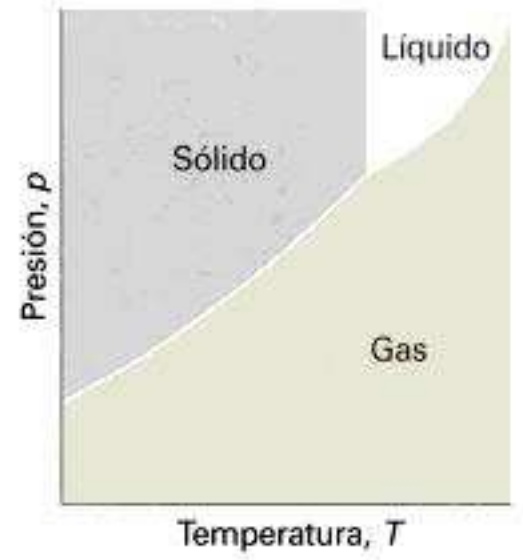


Fig. 4.15 Cerca del punto triple, el límite sólido-gas tiene una pendiente más pronunciada que el límite líquido-gas porque la entalpía de sublimación es mayor que la entalpía de vaporización y las temperaturas que aparecen en la ecuación de Clausius-Clapeyron en la expresión de la pendiente presentan valores similares.

4.7 La clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fases

Existen muchos tipos diferentes de transiciones de fases, incluidos los ejemplos comunes de fusión y vaporización y los menos comunes de las transiciones sólido-sólido, conductor-semiconductor y fluido-superfluido. Ahora veremos que es posible utilizar las propiedades termodinámicas de las sustancias, y en particular el comportamiento del potencial químico, para clasificar a las transiciones de fases en los diferentes tipos. El esquema de clasificación fue propuesto originalmente por Paul Ehrenfest y se conoce como la **clasificación de Ehrenfest**.

Muchas transiciones comunes, como la fusión y la vaporización, están acompañadas de cambios en la entalpía y en el volumen. Estos cambios condicionan las pendientes de los potenciales químicos de las fases a cada lado de la transición de fase. De este modo, en la transición de una fase α a otra β,

$$\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{trs}V$$
$$\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = \Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \quad (4.13)$$

Dado que $\Delta_{trs}V$ y $\Delta_{trs}H$ son diferentes de cero para la fusión y la vaporización, se deduce que para tales transiciones las pendientes de los potenciales químicos graficados en función de la presión o de la temperatura son diferentes a cada lado de la transición (Fig. 4.16a). En otras palabras, la derivada primera de los potenciales químicos con respecto a la presión o la temperatura son discontinuas en la transición.

Una transición cuya derivada primera del potencial químico con respecto a la temperatura es discontinua se clasifica como **una transición de fase de primer orden**. La capacidad calorífica a presión constante, C_p, de una sustancia es la pendiente de un gráfico de la entalpía en función de la temperatura. En una transición de fase de primer orden, H cambia en una cantidad finita cuando el cambio de temperatura es infinitesimal. Por lo tanto, en la transición la capacidad calorífica es infinita. La explicación desde el punto de vista de la física es que el calentamiento conduce a la transición en vez de aumentar la temperatura. Por ejemplo, el agua hirviendo se mantiene a la misma temperatura aunque se le aplique calor.

Copyrighted material

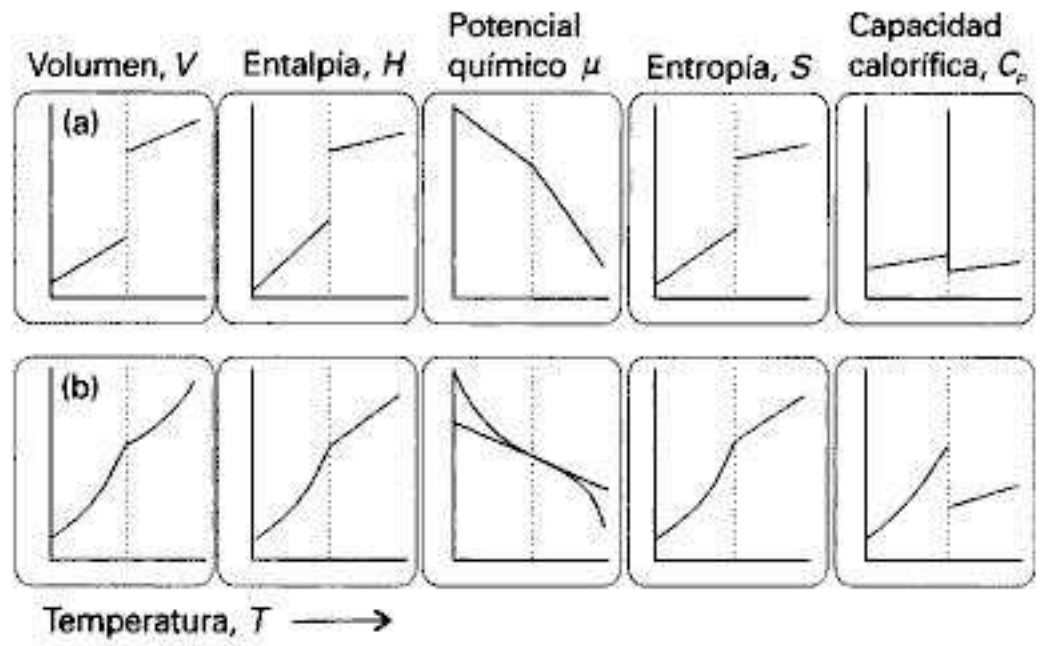


Fig. 4.16 Cambios en las propiedades termodinámicas que acompañan a las transiciones de fase de (a) primer orden y (b) segundo orden.

Una **transición de fase de segundo orden** en el sentido de Ehrenfest es aquella en la cual la derivada primera de μ con respecto a la temperatura es continua pero su derivada segunda es discontinua. Una pendiente continua de μ (un gráfico con la misma pendiente a cada lado de la transición) implica que el volumen y la entropía (y en consecuencia, la entalpía) no cambian en la transición (Fig. 4.16b). La capacidad calorífica es discontinua en la transición pero no llega a ser allí infinita. Un ejemplo de una transición de fase de segundo orden es la transición conductor-semiconductor en los metales a baja temperatura.[2]

El término **transición-λ** se aplica a la transición de fase que no es de primer orden pero la capacidad calorífica se convierte en infinita a la temperatura de transición. Usualmente, la capacidad calorífica en un sistema que muestra este tipo de transición comienza a aumentar antes de la transición (Fig. 4.17), y la forma de la curva de capacidad calorífica se asemeja a la letra griega lambda. Este tipo de transición incluye a las transiciones orden-desorden en las aleaciones, al principio del ferromagnetismo y a la transición fluido-superfluido del helio líquido.

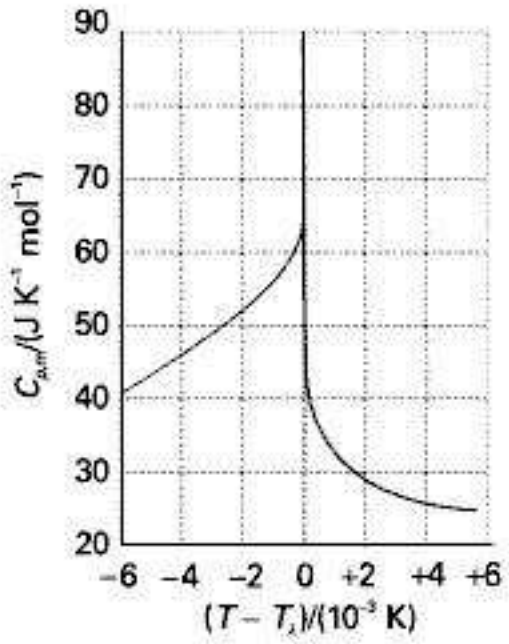


Fig. 4.17 La curva-λ para el helio, donde se observa que la capacidad calorifica sube hasta infinito. La forma de esta curva es el origen del nombre transición-λ.

Interpretación molecular 4.1 *Transiciones de fase de segundo orden y transiciones λ*

Un tipo de transiciones de segundo orden se encuentra asociada con el cambio en la simetría de la estructura cristalina de un sólido. Consecuentemente, el ordenamiento de los átomos en un sólido se asemeja al que se observa representado en la figura 4.18a, con una dimensión (técnicamente, de la celda unitaria) más larga que las otras dos, que son iguales entre sí. Este tipo de estructura cristalina se clasifica como tetragonal (véase Sección 20.1). Más aún, supóngase que las dos dimensiones más cortas aumentan más que la dimensión larga cuando aumenta la temperatura. Puede existir una etapa en la cual las tres dimensiones sean iguales. En este punto el cristal presentará una simetría cúbica (Fig. 4.18b), y a temperatura más elevada se expandirá de manera equivalente en las tres dimensiones (porque ya no existe una diferencia entre ellas). Se ha producido una transición de fase tetragonal → cúbica, pero como no involucró una discontinuidad en la energía de interacción entre los átomos o el volumen que ellos ocupan, la transición no es de primer orden.

[2] Un conductor metálico es una sustancia cuya conductividad eléctrica decrece a medida que la temperatura aumenta. Un superconductor es un sólido que conduce la electricidad sin resistencia. Véase el Capítulo 20 para más detalles.

Copyrighted material

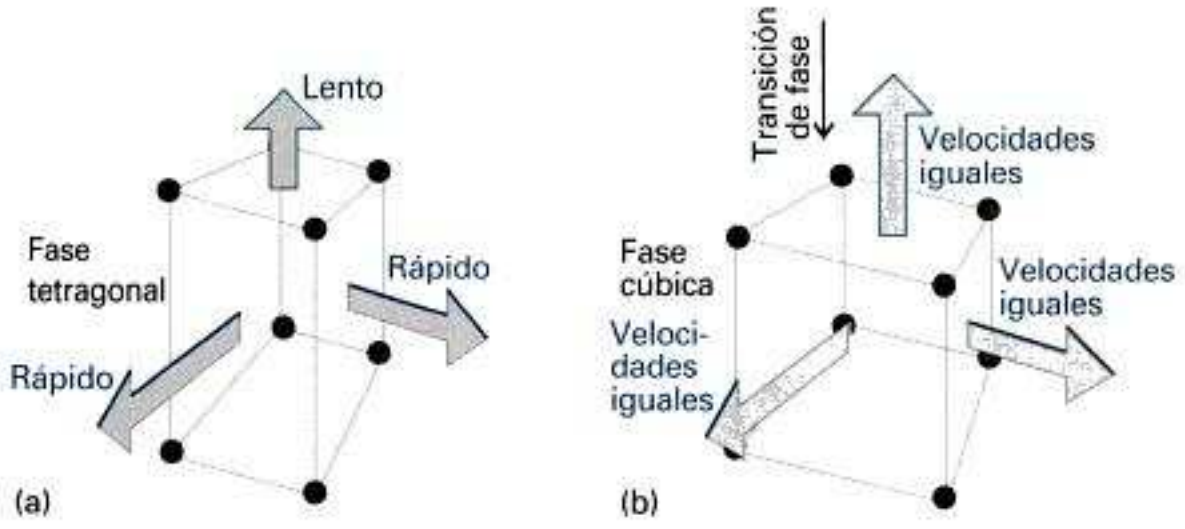


Fig. 4.18 Versión de una transición de fases de segundo orden en la cual (a) una fase tetragonal se expande más rápidamente en dos direcciones que en la tercera y, por consiguiente, se convierte en una fase cúbica, la cual (b) se expande en forma uniforme en las tres direcciones a medida que la temperatura aumenta. No existe ningún reordenamiento de los átomos a la temperatura de transición, y por lo tanto no existe ninguna entalpía de transición.

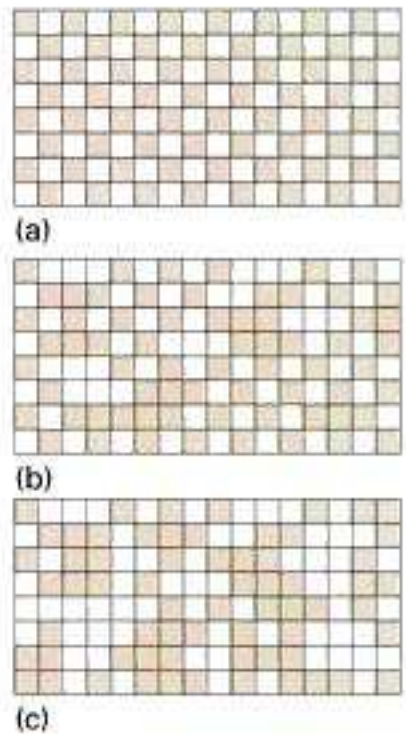


Fig. 4.19 Transición orden-desorden. (a) A $T = 0$, existe un orden perfecto, donde los diferentes tipos de átomos ocupan sitios alternados. (b) A medida que aumenta la temperatura, los átomos intercambian sus ubicaciones y se forman islas de cada clase de átomos en las regiones del sólido. Parte del orden original persiste. (c) A la temperatura de transición, y por encima de ella, las islas se encuentran distribuidas en forma aleatoria por toda la muestra.

La transición orden-desorden en el latón-β (CuZn) es un ejemplo de la transición-λ. La fase a baja temperatura es un conjunto ordenado de los átomos de Cu y Zn. La fase a alta temperatura es un ordenamiento aleatorio de estos átomos (Fig. 4.19). A $T = 0$ el orden es perfecto, pero a medida que la temperatura aumenta aparecen islas de desorden. Las islas se forman porque la transición es cooperativa en el sentido de que, una vez que dos átomos han intercambiado sus ubicaciones, es más fácil para sus átomos vecinos cambiar sus ubicaciones. A la temperatura de transición (742 K), las islas crecen hasta cierto punto y se fusionan por todo el cristal. La capacidad calorífica aumenta a medida que se alcanza la temperatura de transición porque la naturaleza cooperativa de la transición significa que es cada vez más fácil para el calor que se aplica conducir la transición de fase, que almacenarse como movimiento térmico.

Listado de conceptos clave

- ☐ 1. Una fase es una forma de la materia, uniforme en toda su composición química y en su estado físico.
- ☐ 2. Una temperatura de transición es la temperatura a la cual las dos fases se encuentran en equilibrio.
- ☐ 3. Una fase metaestable es una fase termodinámicamente inestable que persiste porque la transición está cinéticamente inhibida.
- ☐ 4. Un diagrama de fases es un diagrama que muestra las regiones de presión y temperatura a las cuales las diferentes fases son termodinámicamente estables.
- ☐ 5. El límite de fase es una línea que separa las regiones en un diagrama de fases y muestra los valores de p y T a los cuales las dos fases coexisten en equilibrio.
- ☐ 6. La presión de vapor es la presión de un vapor en equilibrio con su fase condensada.
- ☐ 7. La ebullición es la condición de libre vaporización de todo el líquido.
- ☐ 8. La temperatura de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa.
- ☐ 9. La temperatura crítica es la temperatura a la cual la superficie de un líquido desaparece; por encima de esa temperatura el líquido no existe, cualquiera sea la presión. La presión crítica es la presión de vapor a la temperatura crítica.
- ☐ 10. Un fluido supercrítico es una fase fluida densa por encima de la temperatura crítica.
- ☐ 11. La temperatura de fusión (o temperatura de congelamiento) es la temperatura a la cual, bajo una presión específica, las fases líquida y sólida de una sustancia coexisten en equilibrio.
- ☐ 12. El punto triple es un punto en un diagrama de fases en el cual se encuentran los límites de las tres fases y las tres fases se hallan en equilibrio mutuo.
- ☐ 13. El potencial químico μ de una sustancia pura es la energía de Gibbs molar de la sustancia.

Copyrighted material

☐ 14. El potencial químico es uniforme en todo el sistema en equilibrio.

☐ 15. El potencial químico varía con la temperatura según $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$ y con la presión según $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$.

☐ 16. La presión de vapor en presencia de la presión aplicada está dada por $p = p^* e^{V_m \Delta P/RT}$.

☐ 17. La dependencia de la temperatura de la presión de vapor está dada por la ecuación de Clapeyron, $dp/dT = \Delta_{trs}S/\Delta_{trs}V$.

☐ 18. La dependencia de la presión de vapor con la temperatura de una fase condensada está dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron, $d \ln p/dT = \Delta_{vap}H/RT^2$.

☐ 19. La clasificación de Ehrenfest es una clasificación de las transiciones de fase basada en el comportamiento del potencial químico.

Lecturas recomendadas

Artículos y libros

E.K.H. Salje, Phase transitions, structural. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 373. VCH, New York (1995).

J.M. Sanchez, Order–disorder transitions. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 1. VCH, New York (1995).

K.M. Scholsky, Supercritical phase transitions at very high pressure. *J. Chem. Educ.* **66**, 989 (1989).

W.D. Callister, Jr., *Materials science and engineering, an introduction*. Wiley, New York (2000).

Fuentes de datos e información[3]

T. Boublik, V. Fried, and E. Hála, *The vapor pressures of pure substances*. Elsevier, Amsterdam (1984).

R.C. Weast (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, Vol. 81. CRC Press, Boca Raton (2004).

Preguntas para el análisis

4.1 Analice las implicaciones de la variación de potencial químico con la presión y la temperatura sobre la estabilidad de la fase.

4.2 Sugiera una interpretación física de los fenómenos de supercalentamiento y superenfriamiento.

4.3 Analice qué se observaría cuando una muestra de agua es llevada a lo largo de una vía que circunda y está próxima a su punto crítico.

4.4 Utilice el diagrama de fases de la figura 4.4 para enunciar qué se observaría cuando una muestra de dióxido de carbono, inicialmente a 1 atm y 298 K, es sometida al siguiente ciclo: (a) calentamiento isobárico (presión constante) hasta 320 K, (b) compresión isotérmica a 100 atm, (c) enfriamiento isobárico a 210 K, (d) descompresión isotérmica a 1 atm, (e) calentamiento isobárico hasta 298 K.

4.5 La utilización de los fluidos supercríticos para la extracción de un componente a partir de una mezcla compleja no se encuentra limitada al proceso de descafeinización del café. Consulte la biblioteca y las fuentes de Internet y prepare un análisis de los principios, las ventajas, las desventajas y las utilizaciones actuales de la tecnología de extracción de fluidos supercríticos.

4.6 Explique el significado de la ecuación de Clapeyron y el de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

4.7 Distinga entre una transición de fase de primer orden, una transición de fase de segundo orden y una transición-λ tanto a nivel molecular como a nivel macroscópico.

Ejercicios

4.1(a) La presión de vapor del diclorometano a 24,1°C es 53,3 kPa y su entalpía de evaporación es 28,7 kJ mol^{-1}. Estime la temperatura a la cual su presión de vapor es 70,0 kPa.

4.1(b) La presión de vapor de una sustancia a 20°C es 58,0 kPa y su entalpía de vaporización es 32,7 kJ mol^{-1}. Estime la temperatura a la cual su presión de vapor es 66,6 kPa.

4.2(a) El volumen molar de un cierto sólido es 161,0 cm^3 mol^{-1} a 1 atm y su temperatura de fusión es 350,75 K. El volumen molar del líquido es 163 cm^3 mol^{-1} a esta temperatura y presión. A 100 atm la temperatura de fusión cambia a 351,26 K. Calcule la entalpía y la entropía de fusión del sólido.

4.2(b) El volumen molar de un cierto sólido es 142,0 cm^3 mol^{-1} a 1 atm y su temperatura de fusión es 427,15 K. El volumen molar del líquido es 152,6 cm^3 mol^{-1} a esta temperatura y presión. A 1,2 MPa la temperatura de fusión cambia a 429,26 K. Calcule la entalpía y la entropía de fusión del sólido.

4.3(a) Se encontró que la presión de vapor de un líquido en el intervalo de temperatura desde 200 K hasta 260 K se ajusta a la expresión $\ln(p/\text{Torr}) = 16{,}255\text{-}2\,501{,}8/(T/\text{K})$. Calcule la entalpía de vaporización del líquido.

4.3(b) Se encontró que la presión de vapor de un líquido en el intervalo de temperatura desde 200 K hasta 260 K, se ajusta a la expresión $\ln(p/\text{Torr}) = 18{,}361\text{-}3\,036{,}8/(T/\text{K})$. Calcule la entalpía de vaporización del líquido.

[3] Véanse las lecturas recomendadas en el Capítulo 2 como fuente adicional de datos termodinámicos.

Copyrighted material

4.4(a) La presión de vapor del benceno entre 10°C y 30°C se ajusta a la expresión $\ln(p/\text{Torr}) = 7{,}960 - 1\,780/(T/\text{K})$. (a) Calcule la entalpía de vaporización y (b) el punto de ebullición normal del benceno.

4.4(b) La presión de vapor de un líquido entre 15°C y 35°C se ajusta a la expresión $\ln(p/\text{Torr}) = 8{,}750 - 1\,625/(T/\text{K})$. (a) Calcule la entalpía de vaporización y (b) el punto d ebullición normal del líquido.

4.5(a) Cuando el benceno se congela a 5,5°C su densidad cambia de 0,879 a 0,891 g cm^{-3}. Su entalpía de fusión es 10,59 kJ mol^{-1}. Estime el punto de congelamiento del benceno a 1 000 atm.

4.5(b) Cuando un cierto líquido se congela a –3,65°C su densidad cambia de 0,789 a 0,801 g cm^{-3}. Su entalpía de fusión es 8,68 kJ mol^{-1}. Estime el punto de congelamiento del benceno a 100 MPa.

4.6(a) En julio, en la ciudad de Los Ángeles, la luz solar que incide sobre la superficie de la tierra al mediodía tiene una potencia de 1,2 kW m^{-2}. Una piscina con un área de 50 m^2 está expuesta en forma directa al sol. ¿Cuál es la tasa máxima de pérdida de agua? Asuma que toda la energía radiante se absorbe.

4.6(b) Suponga que la luz solar que incide sobre la superficie de la tierra al mediodía tiene una potencia de 0,87 kW m^{-2}. ¿Cuál es la tasa máxima de pérdida de agua de un lago de 1 ha de área? (1 ha = 10^4 m^2). Asuma que toda la energía radiante se absorbe.

4.7(a) Una vasija abierta que contiene (a) agua, (b) benceno, (c) mercurio permanece en un laboratorio que mide 5,0 m × 5,0 m × 3,0 m y se encuentra a una temperatura de 25°C. ¿Qué masa de cada sustancia se encontrará en el aire si no hay ventilación? (Las presiones de vapor son (a) 3,2 kPa, (b) 13,1 kPa, (c) 0,23 Pa.)

4.7(b) En una mañana fría y seca luego de una helada, la temperatura era de –5°C y la presión parcial de agua en la atmósfera disminuyó a 0,30 kPa. ¿Sublimará la escarcha? ¿Qué presión parcial de agua aseguraría que la helada permanezca?

4.8(a) El naftaleno, $C_{10}H_8$, se funde a 80,2°C. Si la presión de vapor del líquido es de 1,3 kPa a 85,5°C y de 5,3 kPa a 119,3°C, utilice la ecuación de Clausius–Clapeyron para calcular (a) la entalpía de vaporización, (b) el punto normal de ebullición y (c) la entalpía de vaporización en el punto de ebullición.

4.8(b) El punto normal de ebullición del hexano es 69,0°C. Estime (a) la entalpía de vaporización y (b) su presión de vapor a 25°C y 60°C.

4.9(a) Calcule el punto de fusión del hielo bajo una presión de 50 bar. Asuma que la densidad del hielo bajo estas condiciones es aproximadamente 0,92 g cm^{-3} y la del agua líquida es 1,00 g cm^{-3}.

4.9(b) Calcule el punto de fusión del hielo bajo una presión de 10 MPa. Asuma que la densidad del hielo bajo estas condiciones es aproximadamente 0,915 g cm^{-3} y la del agua líquida es 0,998 g cm^{-3}.

4.10(a) ¿Qué fracción de la entalpía de vaporización del agua se gasta en expandir el vapor de agua?

4.10(b) ¿Qué fracción de la entalpía de vaporización del etanol se gasta en expandir su vapor?

Problemas*

Problemas numéricos

4.1 La dependencia de la temperatura de la presión de vapor del dióxido de azufre sólido puede representarse en forma aproximada por la relación $\log(p/\text{Torr}) = 10{,}5916 - 1\,871{,}2/(T/\text{K})$ y la del dióxido de azufre líquido por $\log(p/\text{Torr}) = 8{,}3186 - 1\,425{,}7/(T/\text{K})$. Estime la temperatura y la presión del punto triple del dióxido de azufre.

4.2 Con anterioridad al descubrimiento de que el freón-12 (CF_2Cl_2) era nocivo para la capa de ozono de la Tierra, se utilizaba frecuentemente como el agente dispersante en los aerosoles de fijador para el cabello, etc. Su entalpía de vaporización es 20,25 kJ mol^{-1} en su punto normal de ebullición de –29,2°C. Estime la presión que tiene un envase de fijador para el cabello que utiliza freón-12 que soporta una temperatura de 40°C, la temperatura de un envase que ha estado expuesto a la luz solar. Asuma que $\Delta_{vap}H$ es constante en el intervalo de temperatura involucrado e igual a su valor a –29,2°C.

4.3 La entalpía de vaporización de cierto líquido es 14,4 kJ mol^{-1} a 180 K, su punto de ebullición normal. Los volúmenes molares del líquido y del vapor en el punto de ebullición son 115 cm^3 mol^{-1} y 14,5 dm^3 mol^{-1}, respectivamente. (a) Estime dp/dT a partir de la ecuación de Clapeyron y (b) el error porcentual en su valor si se utiliza en su lugar la ecuación de Clausius-Clapeyron.

4.4 Calcule la diferencia en la pendiente, a cada lado, del potencial químico en función de la temperatura de (a) el punto normal de congelamiento del agua y (b) el punto normal de ebullición del agua. (c) ¿En qué valor el potencial químico del agua superenfriada a –5°C excede el del hielo a esa misma temperatura?

4.5 Calcule la diferencia en la pendiente, a cada lado, del potencial químico en función de la presión de (a) el punto normal de congelamiento del agua y (b) del punto normal de ebullición del agua. Las densidades del hielo y del agua a 0°C son 0,917 g cm^{-3} y 1,000 g cm^{-3} y las del agua y del vapor de agua a 100°C son 0,958 g cm^{-3} y 0,598 g dm^{-3}, respectivamente.) ¿En qué valor el potencial químico del vapor de agua excede el del agua líquida a 1,2 atm y 100°C?

4.6 La entalpía de fusión del mercurio es 2,292 kJ mol^{-1}, y su punto de congelamiento normal es 234,3 K con un cambio en el volumen molar de +0,517 cm^3 mol^{-1} durante la fusión. ¿A qué temperatura se espera que se congele la parte inferior de una columna de mercurio (densidad 13,6 g cm^{-3}) de 10 m de altura?

4.7 Se burbujea lentamente 50 dm^3 de aire seco a través de un calentador aislado térmicamente que contiene 250 g de agua inicialmente a 25°C. Calcule la temperatura final. (La presión de vapor del agua a 3,17 kPa es prácticamente constante y su capacidad calorífica es de 75,5 J K^{-1}. Asuma que el aire no se calienta ni enfría y que el vapor de agua es un gas ideal.)

4.8 La presión de vapor, p, del ácido nítrico varía con la temperatura de la siguiente manera:

θ/°C	0	20	40	50	70	80	90	100
p/kPa	1,92	6,38	17,7	27,7	62,3	89,3	124,9	170,9

¿Cuál es (a) el punto normal de ebullición y (b) la entalpía de evaporación del ácido nítrico?

4.9 La presión de vapor de la cetona carvona (M = 150,2 g mol^{-1}), un componente del aceite de menta verde, es la siguiente:

θ/°C	57,4	100,4	133,0	157,3	203,5	227,5
p/Torr	1,00	10,0	40,0	100	400	760

¿Cuál es (a) el punto normal de ebullición y (b) la entalpía de vaporización de la carvona?

* Los problemas marcados con el símbolo ‡ fueron elaborados por Charles Trapp, Carmen Giunta y Marshall Cady.

Copyrighted material

4.10 Construya el diagrama de fases del benceno cerca de su punto triple a 36 Torr y a 5,5°C utilizando los siguientes datos: $\Delta_{fus}H = 10{,}6$ kJ mol^{-1}, $\Delta_{vap}H = 30{,}8$ kJ mol^{-1}, $\rho(s) = 0{,}891$ g cm^{-3}, $\rho(l) = 0{,}879$ g cm^{-3}.

4.11‡ A partir de la investigación sobre las propiedades termofísicas del tolueno se presentaron las expresiones para dos curvas coexistentes (límites de las fases) (R.D. Goodwin *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1565 (1989)). La curva de coexistencia sólido-líquido está dada por la expresión

$$p/\text{bar} = p_3/\text{bar} + 1\,000 \times (5{,}60 + 11{,}727x)x$$

donde $x = T/T_3 - 1$ y la presión y temperatura del punto triple son $p_3 = 0{,}4362$ μbar y $T_3 = 178{,}15$ K. La curva líquido-vapor está dada por:

$$\ln(p/\text{bar}) = -10{,}418/y + 21{,}157 - 15{,}996y + 14{,}015y^2 - 5{,}0120y^3 + 4{,}7224(1-y)^{1.70}$$

donde $y = T/T_c = T/(593{,}95\text{ K})$. (a) Grafique los límites de fase sólido-líquido y líquido-vapor. (b) Estime el punto de fusión estándar del tolueno. (c) Estime el punto de ebullición estándar del tolueno. (d) Calcule la entalpía de vaporización estándar del tolueno, dado los volúmenes molares del líquido y del vapor en el punto de ebullición normal son 0,12 dm^3 mol^{-1} y 30,3 dm^3 mol^{-1}, respectivamente.

4.12‡ En un estudio sobre la presión de vapor del clorometano, A. Bah y N. Dupont-Pavlovsky (*J. Chem. Eng. Data* **40**, 869 (1995)) presentaron información a cerca de la presión de vapor del clorometano sólido a baja temperatura. Parte de esos datos se muestran a continuación:

T/K	145,94	147,96	149,93	151,94	153,97	154,94
p/Pa	13,07	18,49	25,99	36,76	50,86	59,56

Estime la entalpía estándar de sublimación del clorometano a 150 K. (Considere el volumen molar del vapor como si fuera el de un gas ideal y el del sólido como si fuera despreciable.)

Problemas teóricos

4.13 Demuestre que, para una transición entre dos fases sólidas incompresibles, ΔG es independiente de la presión.

4.14 El cambio en la entalpía está dado por $dH = C_p dT + V dp$. La ecuación de Clapeyron relaciona dp y dT en el equilibrio y, por lo tanto, las dos ecuaciones combinadas se pueden utilizar para demostrar cómo varía la entalpía a lo largo del límite de un sistema a medida que la temperatura cambia y las dos fases permanecen en el equilibrio. Demuestre que $d(\Delta H/T) = \Delta C_p\, d\ln T$.

4.15 En el "método de la saturación del gas" para la medición de la presión de vapor, un volumen V de gas (medido a una temperatura T y a una presión p) se burbujea lentamente a través de un líquido que se mantiene a la temperatura T y se mide una pérdida de masa m. Demuestre que la presión de vapor, p, del líquido está relacionada con su masa molar, M, por medio de $p = AmP/(1 + Am)$, donde $A = RT/MPV$. La presión de vapor del geraniol ($M = 154{,}2$ g mol^{-1}), un componente del aceite de rosas, se midió a 110°C. Se halló que, cuando se pasaron lentamente 5 dm^3 de nitrógeno a una presión de 760 Torr a través del líquido calentado, la pérdida de masa fue igual a 0,32 g. Calcule la presión de vapor del geraniol.

4.16 Combine la ecuación de Clausius-Clapeyron con la fórmula barométrica (enunciada en *Impacto I1.1*) para la dependencia de la presión con altitud y prediga cómo la temperatura de ebullición de un líquido depende de la altitud y de la temperatura ambiente. Considere la temperatura ambiente promedio como 20°C y estime la temperatura de ebullición del agua a 3 000 m.

4.17 La figura 4.9 nos muestra una representación esquemática de cómo los potenciales químicos de las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia varían con la temperatura. Todas las líneas tienen pendiente negativa, pero es poco probable que ellas sean verdaderas líneas rectas como se indica en esta ilustración. Deduzca una expresión para las curvaturas de estas líneas (específicamente, calcule la derivada segunda con respecto a la temperatura). ¿Existe una restricción en la curvatura de estas líneas? ¿Qué estado de la materia muestra la curvatura mayor?

4.18 La ecuación de Clapeyron no se aplica a las transiciones de fase de segundo orden, pero existen dos ecuaciones análogas, las *ecuaciones de Ehrenfest*, que sí lo hacen. Ellas son:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m2} - C_{p,m1}}{TV_m(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

donde α es el coeficiente de expansión, κ_T compresibilidad isotérmica y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a las dos fases diferentes. Derive estas dos ecuaciones. ¿Por qué la ecuación de Clapeyron no se aplica a una transición de segundo orden?

4.19 Para una transición de fase de primer orden, a la cual se le aplica la ecuación de Clapeyron, pruebe la relación

$$C_S = C_p - \frac{\alpha V \Delta_{trs}H}{\Delta_{trs}V}$$

donde $C_s = (\partial q/\partial T)_s$ es la capacidad calorífica a lo largo de la curva de coexistencia de las dos fases.

Aplicaciones en biología e ingeniería

4.20 Las proteínas son *polipéptidos*, polímeros de aminoácidos que pueden existir en estructuras ordenadas y estabilizadas por una diversidad de interacciones moleculares. Sin embargo, cuando cambian ciertas condiciones, la estructura compacta de una cadena polipeptídica puede colapsar y formar una espiral aleatoria. El cambio estructural puede considerarse como una transición de fase que ocurre a una temperatura de transición característica, *la temperatura de fusión*, T_f, la cual aumenta con la fuerza y el número de interacciones moleculares en la cadena. El análisis termodinámico permite realizar predicciones de cual sería la T_f para que el polipéptido helicoidal desnaturalizado se mantenga unido por medio de los puentes de hidrógeno formando una espiral aleatoria. Si un polipéptido tiene n aminoácidos, se forman $n - 4$ puentes de hidrógeno para formar una hélice-α, el tipo más común de hélice presente en la proteínas de la naturaleza (véase Capítulo 19). Dado que el primero y el último residuo en la cadena se mueven libremente, $n - 2$ residuos forman una hélice compacta y tiene movimiento restringido. Basándose en estas ideas, la energía de Gibbs molar de un polipéptido desnaturalizado con $n \geq 5$ se puede escribir como

$$\Delta G_m = (n-4)\Delta_{ph}H_m - (n-2)T\Delta_{ph}S_m$$

donde $\Delta_{ph}H_m$ y $\Delta_{ph}S_m$ son respectivamente la entalpía molar y la entropía molar de la disociación de los puentes de hidrógeno en el polipéptido. (a) Justifique la forma de la ecuación para la energía de Gibbs de la desnaturalización. Es decir, ¿por qué los términos de la entalpía y de la entropía están escritos como $(n-4)\,\Delta_{ph}H_m$ y $(n-2)\,\Delta_{ph}S_m$, respectivamente? (b) Demuestre que T_f puede escribirse como:

$$T_m = \frac{(n-4)\Delta_{ph}H_m}{(n-2)\Delta_{ph}S_m}$$

(c) Grafique T_f ($\Delta_{ph}H_m$ y $\Delta_{ph}S_m$) para $5 \leq n \leq 20$. ¿A qué valor de n cambia T_f en menos del 1%, cuando n aumenta en uno?

4.21‡ La utilización de fluidos supercríticos como fase móvil en las SFC depende de sus propiedades como solventes no polares. El parámetro de solubilidad, δ, se define como $(\Delta U_{cohesivo}/V_m)^{1/2}$ donde $\Delta U_{cohesivo}$ es la energía cohesiva del solvente, la energía por mol necesaria para aumentar el volumen isotérmicamente en un valor infinito. El dietil éter, el tetracloruro de carbono y el dioxano tienen intervalos de parámetros de solubilidad de 7-8, 8-9 y 10-11, respectivamente. (a) Deduzca una ecuación práctica para el cálculo de las isotermas para el cambio de energía interna reducido, $\Delta U_r(T_r, V_r)$ definido como:

$$\Delta U_r(T_r, V_r) = \frac{U_r(T_r, V_r) - U_r(T_r, \infty)}{p_c V_c}$$

(b) Dibuje un gráfico de ΔU_r en función de p_r para la isoterma $T_r = 1$; 1,2; 1,5 en el intervalo de presión reducida para el cual $0{,}7 \leq V_r \leq 2$. (c) Dibuje un gráfico de δ en función de p_r, para las isotermas $T_r = 1$ y 1,5 del dióxido de carbono en el intervalo de presión reducida para el cual $1 \leq V_r \leq 3$. ¿En qué intervalo de presión a $T_r = 1$ tendrá el dióxido de carbono propiedades solventes similares a aquellas del tetracloruro de carbono líquido? *Sugerencia*: Utilice programas de computación matemáticos u hojas de cálculo.

Copyrighted material

4.22‡ El metano, una sustancia muy conocida, reviste interés desde el punto de vista de la investigación porque es un importante componente del gas natural, un combustible fósil de uso común. Friend y cols. han publicado una revisión sobre las propiedades termofísicas del metano (D. G. Friend, J. F. Ely y H. Ingham, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 583 (1989)), la cual incluye los siguientes datos que describen el límite de fase líquido-vapor.

T/K	100	108	110	112	114	120	130	140	150	160	170	190
p/MPa	0,034	0,074	0,088	0,104	0,122	0,192	0,368	0,642	1,041	1,593	2,329	4,521

(a) Grafique el límite de fase líquido-vapor. (b) Estime el punto de ebullición estándar del metano. (c) Calcule la entalpía estándar de vaporización del metano, teniendo en cuenta que los volúmenes molares del líquido y del vapor en el punto de ebullición estándar son $3{,}8 \times 10^{-2}$ y 8,89 $dm^3\ mol^{-1}$, respectivamente.

4.23‡ El diamante, un estado alotrópico del carbono, es la sustancia más dura y mejor conductora del calor. Por estas razones, los diamantes se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones industriales que requieren un abrasivo resistente. Lamentablemente, es difícil sintetizar diamantes a partir de otras especies alotrópicas del carbono de más fácil obtención, como el grafito. Para ilustrar este punto, calcule la presión que se requiere para convertir al grafito en diamante a 25°C. Los siguientes datos corresponden a 25°C y 100 kPa. Asuma que el volumen específico, V_s, y κ_T son constantes respecto de los cambios de presión.

	Grafito	Diamante
$\Delta_f G°$/(kJ mol^{-1})	0	+2,8678
V_s/($cm^3\ g^{-1}$)	0,444	0,284
κ_T/kPa	$3{,}04 \times 10^{-8}$	$0{,}187 \times 10^{-8}$

Copyrighted material

5 Mezclas simples

Descripción termodinámica de las mezclas

5.1 Magnitudes molares parciales

5.2 Termodinámica de mezclas

5.3 Potencial químico de los líquidos

I5.1 Impacto en la biología: solubilidad de los gases y respiración

Propiedades de las soluciones

5.4 Mezclas de líquidos

5.5 Propiedades coligativas

I5.2 Impacto en la biología: ósmosis en fisiología y bioquímica

Actividad

5.6 Actividad del solvente

5.7 Actividad del soluto

5.8 Actividades de las soluciones regulares

5.9 Actividades de los iones en solución

Listado de conceptos clave

Lecturas recomendadas

Información adicional 5.1: Teoría de las soluciones iónicas de Debye-Hückel

Preguntas para el análisis

Ejercicios

Problemas

Este capítulo desarrolla el concepto de potencial químico, que es un caso particular de un tipo de propiedades llamadas magnitudes molares parciales. Luego se explora el modo de utilizar el potencial químico de una sustancia para describir las propiedades físicas de las mezclas. El principio básico es que, en el equilibrio, el potencial químico de una sustancia es el mismo en todas sus fases. Veremos cómo se expresa el potencial químico de una sustancia en términos de su fracción molar en una mezcla, utilizando las leyes de Raoult y de Henry, basadas en observaciones experimentales. Con este resultado podemos calcular el efecto de un soluto sobre ciertas propiedades termodinámicas de una solución. Estas propiedades incluyen la disminución de la presión de vapor del solvente, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelamiento y el origen de la presión osmótica. Por último veremos cómo expresar el potencial químico de una sustancia en una mezcla real en términos de una propiedad llamada actividad. Veremos cómo se puede medir la actividad y explicaremos cómo se definen los estados estándar del soluto y del solvente y cómo se consideran las interacciones entre iones en soluciones de electrolitos.

La química estudia las mezclas, entre ellas las mezclas de sustancias capaces de reaccionar entre sí. Por lo tanto, debemos generalizar los conceptos introducidos hasta ahora para referirnos a la mezcla de sustancias. Como primer paso hacia el estudio de las reacciones químicas (que serán tratadas en el capítulo 7), consideraremos las mezclas de sustancias que no reaccionan entre sí. Nos ocupamos en esta etapa de *mezclas binarias* principalmente, formadas por dos componentes, A y B. Por lo tanto, podemos simplificar las ecuaciones utilizando la relación $x_A + x_B = 1$.

Descripción termodinámica de las mezclas

Hemos visto que la presión parcial, que es la contribución de un componente a la presión total, se utiliza para estudiar las propiedades de las mezclas de gases. Para una descripción más general de la termodinámica de las soluciones debemos introducir otras propiedades "parciales" análogas.

5.1 Magnitudes molares parciales

La propiedad molar parcial más fácil de visualizar es el volumen molar parcial, la contribución que hace un componente de una mezcla al volumen total de la muestra.

(a) Volumen molar parcial

Imaginemos un enorme volumen de agua pura a 25°C. Si agregamos 1 mol de H_2O, el volumen aumentará en 18 cm^3 y podemos decir que el volumen molar de agua pura

Copyrighted material

es de 18 $cm^3\ mol^{-1}$. Sin embargo, si agregamos 1 mol de H_2O a un enorme volumen de etanol puro, el volumen aumenta sólo en 14 cm^3. La diferencia del aumento de volumen se debe a que el volumen ocupado por un determinado número de moléculas de agua depende de la identidad de las moléculas que la rodean. En el segundo caso, la cantidad de etanol es tan grande que cada molécula de H_2O está rodeada de moléculas de etanol, y el empaquetamiento de las moléculas hace que las moléculas de H_2O produzcan un aumento de volumen de solo 14 cm^3. El volumen molar parcial de agua en etanol puro es de 14 $cm^3\ mol^{-1}$. En general, el **volumen molar parcial** de una sustancia A en una mezcla es el cambio de volumen por mol de A agregado a un gran volumen de la mezcla.

Los volúmenes molares parciales de los componentes de una mezcla varían con la composición ya que el entorno que rodea a cada tipo de molécula varía al cambiar la composición de A puro a B puro. Este entorno molecular cambiante, y la consecuente modificación de las fuerzas intermoleculares, es el que produce la variación de las propiedades termodinámicas de una mezcla al cambiar su composición. En la figura 5.1 se muestran los volúmenes molares parciales de agua y de etanol para todos los valores de composición a 25°C.

El volumen molar parcial, V_J, de una sustancia J de una cierta composición se define de la siguiente manera:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad [5.1]$$

en donde n' significa que las cantidades de las demás sustancias presentes son constantes.[1] El volumen molar parcial es la pendiente del gráfico del volumen total al modificar la cantidad de J, manteniendo constantes la presión, la temperatura y la cantidad de los demás componentes (Fig. 5.2). Este valor depende de la composición, como vimos para el agua y el etanol. La definición en la ecuación 5.1 implica que si modificamos la composición de la solución agregando dn_A de A y dn_B de B, el volumen total de la mezcla se modifica en

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B \qquad (5.2)$$

Manteniendo la composición constante al aumentar las cantidades de A y B, el volumen final de una mezcla se puede calcular por integración. Dado que los volúmenes molares parciales son constantes (siempre que la composición se mantenga constante dentro de los límites de la integración), podemos escribir

$$V = \int_0^{n_A} V_A dn_A + \int_0^{n_B} V_B dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B$$

$$= V_A n_A + V_B n_B \qquad (5.3)$$

Si bien hemos supuesto que las dos integrales están relacionadas (para preservar la composición constante), el resultado final de la ecuación 5.3 es válido para cualquier forma de preparar la solución, dado que V es una función de estado.

Los volúmenes molares parciales se pueden medir de varias maneras. Un método es medir la dependencia entre el volumen y la composición y ajustar el volumen observado a una función de la cantidad de la sustancia. Una vez encontrada la función, se puede determinar, por derivación, la pendiente para cada composición que nos interese.

[1] La IUPAC recomienda indicar la cantidad molar parcial con $\tilde{X}$, pero sólo cuando hay posibilidad de confusión con la cantidad X. Por ejemplo, el volumen molar parcial de NaCl en agua se puede escribir como $\tilde{V}$(NaCl, ac) para diferenciarlo del volumen de la solución, V(NaCl, ac).

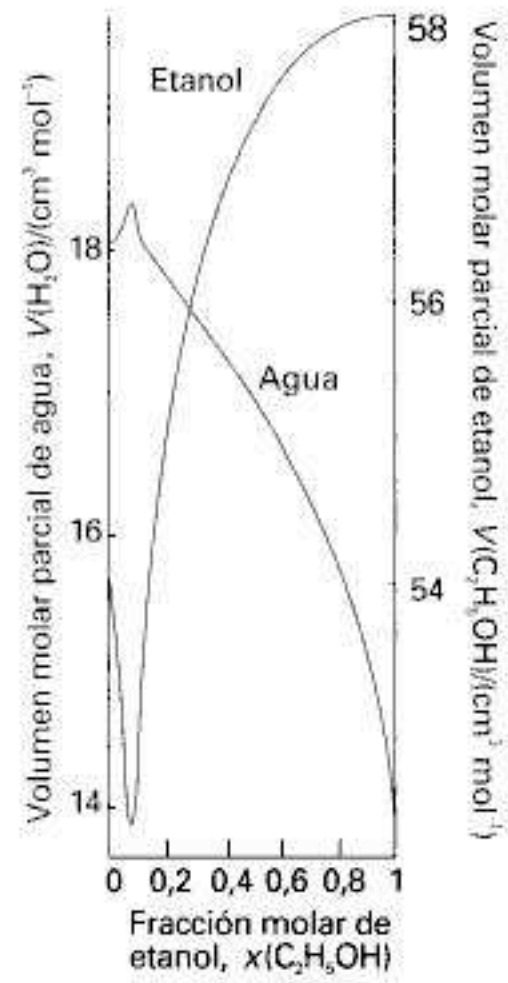


Fig. 5.1 Volúmenes molares parciales de agua y etanol a 25°C. Nótense las distintas escalas (agua a la izquierda, etanol a la derecha).

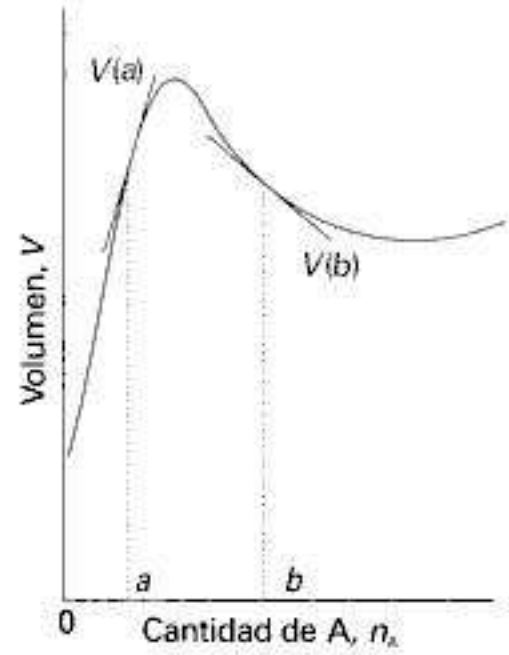


Fig. 5.2 El volumen molar parcial de una sustancia es la pendiente del gráfico de la variación del volumen total en función de la composición. En general, las magnitudes molares parciales varían con la composición, como se ve en la pendiente del gráfico para las composiciones *a* y *b*. Nótese que el volumen molar parcial en *b* es negativo: el volumen total de la muestra disminuye al agregarle A.

Copyrighted material

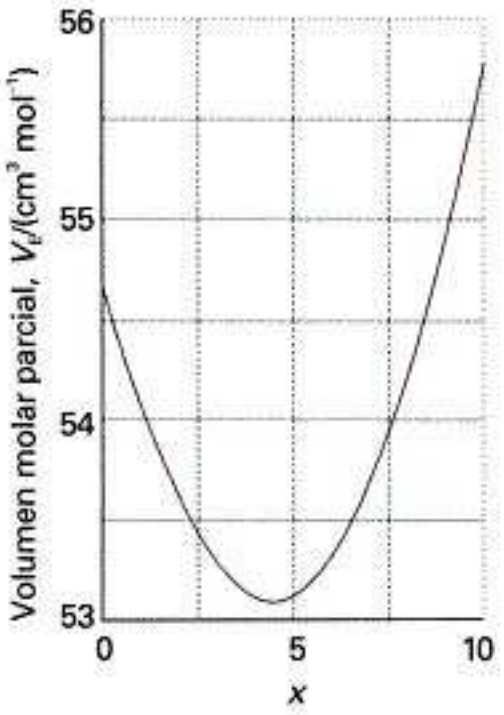


Fig. 5.3 Volumen molar parcial de etanol expresado por el polinomio del *Ejemplo 5.1*.

Exploración Determine el valor de b para el cual el valor de V_E es mínimo. Utilice los datos del *Ejemplo 5.1*.

Ejemplo 5.1 *Determinación del volumen molar parcial*

Una fórmula de ajuste polinómico a las mediciones del volumen total de una mezcla de agua/etanol a 25°C que contiene 1,000 kg de agua es

$$v = 1002{,}93 + 54{,}6664x - 0{,}36394x^2 + 0{,}028256x^3$$

en donde $v = V/\text{cm}^3$, $x = n_E/\text{mol}$ y n_E es la cantidad de CH_3CH_2OH presente. Por lo tanto, el volumen molar parcial de etanol, V_E, es

$$V_E = \left(\frac{\partial V}{\partial n_E}\right)_{p,T,n_W} = \left(\frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_E/\text{mol})}\right)_{p,T,n_W} \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T,n_W} \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

Dado que

$$\frac{dv}{dx} = 54{,}6664 - 2(0{,}36394)x + 3(0{,}028256)x^2$$

podemos concluir que

$$V_E/(\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = 54{,}6664 - 0{,}72788x + 0{,}084768x^2$$

La figura 5.3 es un gráfico de esta función.

Autoevaluación 5.1 A 25°C, la densidad de una solución de etanol/agua al 50 por ciento en masa es 0,914 g cm^{-3}. Si el volumen molar parcial de agua en la solución es 17,4 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$, ¿cuál es el volumen molar parcial de etanol?

[56,4 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$]

Los volúmenes molares siempre son positivos, pero las magnitudes molares parciales pueden ser también negativas. Por ejemplo, el volumen molar parcial límite de $MgSO_4$ en agua (el volumen molar parcial en el límite de concentración cero) es –1,4 $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$. Esto significa que el agregado de 1 mol de $MgSO_4$ a un gran volumen de agua produce una disminución de volumen de 1,4 cm^3. La mezcla se contrae debido a que, al hidratarse los iones, la sal rompe la estructura abierta del agua, que colapsa levemente.

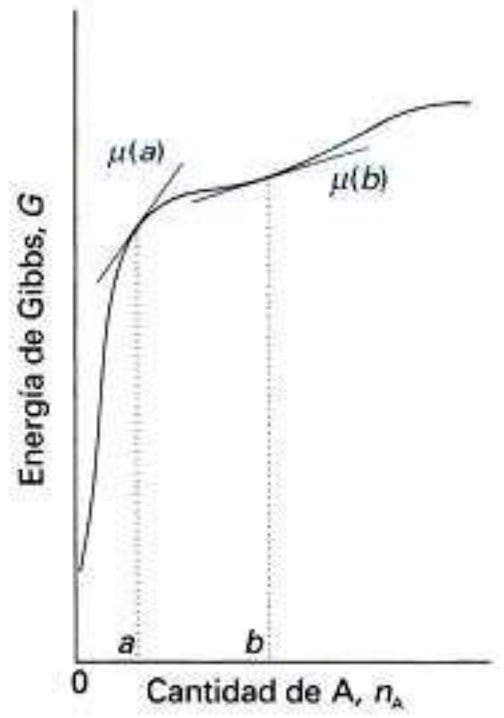


Fig. 5.4 El potencial químico de una sustancia es la pendiente del gráfico de la energía de Gibbs total de una mezcla en función de la cantidad de esa sustancia. En general, el potencial químico varía con la composición, como se muestra para los valores en a y b. En este caso, los potenciales químicos son positivos.

(b) Energías de Gibbs molares parciales

El concepto de magnitud molar parcial se puede extender a cualquier función de estado extensiva. El potencial químico de una sustancia en una mezcla se *define* como la energía de Gibbs molar parcial:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J}\right)_{p,T,n'} \qquad [5.4]$$

Es decir, el potencial químico es la pendiente del gráfico de la energía de Gibbs en función de la cantidad del componente J, manteniendo constantes la presión y la temperatura (y las cantidades del resto de las sustancias) (Fig. 5.4). Para una sustancia pura podemos escribir $G = n_J G_{J,m}$, y de la ecuación 5.4 obtenemos $\mu_J = G_{J,m}$: en este caso, el potencial químico es simplemente la energía de Gibbs molar de la sustancia, que utilizamos en el capítulo 4.

Según el mismo razonamiento aplicado para la ecuación 5.3 deducimos que la energía de Gibbs total de una mezcla binaria es

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \qquad (5.5)$$

en la que μ_A y μ_B representan los potenciales químicos a la composición de la mezcla. Es decir, el potencial químico de una sustancia en una mezcla es la contribución que

Copyrighted material

hace esa sustancia a la energía de Gibbs total de la mezcla. Dado que los potenciales químicos dependen de la composición (y de la presión y la temperatura), la energía de Gibbs de una mezcla puede modificarse al cambiar estas variables, y para un sistema de componentes A, B, etc., la ecuación $dG = Vdp - SdT$ se convierte en

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \tag{5.6}$$

Esta expresión es la **ecuación fundamental de la termodinámica química**. En este capítulo, y en los dos siguientes, exploramos y desarrollamos sus implicaciones y consecuencias.

A presión y temperatura constantes, la ecuación 5.6 se simplifica de la siguiente manera

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \tag{5.7}$$

Hemos visto en la sección 3.5e que en las mismas condiciones $dG = dw_{e,máx}$. Por lo tanto, a temperatura y presión constantes,

$$dw_{e,máx} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \tag{5.8}$$

Es decir, el cambio en la composición de un sistema puede generar trabajo extra (no expansivo). Por ejemplo, en una celda electroquímica, la reacción química puede llevarse a cabo en dos sitios diferentes (en los dos electrodos). El trabajo eléctrico de la celda se origina en el cambio de composición al formarse los productos a partir de los reactivos.

(c) El significado del potencial químico es más amplio

El potencial químico expresa más que la variación de G con la composición. Dado que $G = U + pV - TS$, y por lo tanto $U = -pV + TS + G$, podemos expresar un cambio infinitesimal de U en un sistema de composición variable como

$$\begin{aligned} dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \end{aligned}$$

Esta expresión es la generalización de la ecuación 3.43 ($dU = TdS - pdV$) a sistemas en los que puede variar la composición. De ahí se deduce que, a volumen y entropía constantes,

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots \tag{5.9}$$

y por lo tanto

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J}\right)_{S,V,n'} \tag{5.10}$$

El potencial químico no solo muestra el cambio de G al cambiar la composición sino también los cambios en la energía interna (pero en condiciones distintas). Del mismo modo podemos deducir que

$$\text{(a)}\ \ \mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J}\right)_{S,p,n'} \qquad \text{(b)}\ \ \mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J}\right)_{V,T,n'} \tag{5.11}$$

Las propiedades termodinámicas extensivas U, H, A y G dependen de la composición, como lo expresa μ_J. Vemos aquí por qué el potencial químico es tan importante para la química.

(d) Ecuación de Gibbs-Duhem

La ecuación 5.5 expresa la energía de Gibbs total en una mezcla binaria y los potenciales químicos dependen de la composición. Por lo tanto, un cambio infinitesimal en la composición en un sistema binario producirá un cambio en G de

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

Copyrighted material

Hemos visto, sin embargo, que a presión y temperatura constantes la ecuación 5.7 expresa un cambio en la energía de Gibbs. Dado que G es una función de estado, estas ecuaciones deben ser iguales, lo que implica que a temperatura y presión constantes

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \tag{5.12a}$$

Esta ecuación es un caso especial de la **ecuación de Gibbs-Duhem:**

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0 \tag{5.12b}$$

El significado de la ecuación de Gibbs-Duhem es que la variación del potencial químico de uno de los componentes de una mezcla no puede ser independiente del potencial químico del resto de los componentes. En una mezcla binaria, al aumentar la magnitud molar parcial de uno de sus componentes, debe disminuir la del otro, y la relación entre estos cambios es

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \tag{5.13}$$

El mismo razonamiento se aplica a todas las magnitudes molares parciales. Vemos en la figura 5.1, por ejemplo, que al aumentar el volumen molar parcial del agua disminuye el del etanol. Además, como se ve en la ecuación 5.13 y en la figura 5.1, si n_A/n_B es grande, un cambio pequeño en el volumen molar parcial de A corresponde a un gran cambio en el volumen molar parcial de B. Pero si esta relación es pequeña, sucede lo contrario. En la práctica, la ecuación de Gibbs-Duhem se utiliza para determinar el volumen molar parcial de un componente de una mezcla binaria a partir de la medición del volumen molar parcial del segundo componente.

Comentario 5.1
La *concentración molar* (en forma coloquial "molaridad", $[J]$ o c_J) es la cantidad de soluto dividida por el volumen de solución y se expresa usualmente en moles por decímetro cúbico (mol dm^{-3}). Escribimos $c^\ominus$ = 1 mol dm^{-3}. El término *molalidad*, b, es la cantidad de soluto dividida por la masa de solvente y se expresa usualmente en moles por kilogramo de solvente (mol kg^{-1}). Escribimos $b^\ominus = 1$ mol kg^{-1}.

Ejemplo desarrollado 5.1 *Uso de la ecuación de Gibbs-Duhem*

Los valores experimentales del volumen molar parcial de K_2SO_4 (ac) a 298 K se expresan como

$$v_B = 32{,}280 + 18{,}216x^{1/2}$$

en donde $v_B = V_{K_2SO_4}/(cm^3\ mol^{-1})$ y x es el valor numérico de la molalidad de K_2SO_4 ($x = b/b^\ominus$; véase *Comentario 5.1*). Escriba una ecuación para el volumen molar de agua en la solución utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem. El volumen molar de agua pura a 298 K es 18,079 $cm^3\ mol^{-1}$.

Método Supongamos que A representa al H_2O, el solvente, y B al soluto, K_2SO_4. La ecuación de Gibbs-Duhem de los volúmenes molares parciales de ambos componentes es $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$. Esta relación implica que $dv_A = -(n_B/n_A)dv_B$, y por lo tanto v_A puede hallarse por integración:

$$v_A = v_A^* - \int \frac{n_B}{n_A} dv_B$$

en donde $v_A^* = V_A/(cm^3\ mol^{-1})$ es el valor numérico del volumen molar de A puro. El primer paso consiste en el cambio de variables, de v_B a $x = b/b^\ominus$, y luego integrar el lado derecho de la ecuación entre $x = 0$ (B puro) y la molalidad que nos interesa.

Respuesta A partir de la información de la pregunta deducimos que, con $B = K_2SO_4$, $dv_B/dx = 9{,}108x^{-1/2}$. Por lo tanto, la integral requerida es

$$v_B = v_B^* - 9{,}108 \int_0^{b/b^\ominus} \frac{n_B}{n_A} x^{-1/2} dx$$

Copyrighted material

Sin embargo, el cociente entre las cantidades de A (H_2O) y B (K_2SO_4) se relaciona con la molalidad de B, $b = n_B/(1\text{ kg agua})$ y $n_A = (1\text{ kg de agua})/M_A$, en donde M_A es la masa molar de agua, según

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{(1\text{ kg})/M_A} = \frac{n_B M_A}{1\text{ kg}} = bM_A = xb^\ominus M_A$$

y por lo tanto

$$v_A = v_A^* - 9{,}108 M_A b^\ominus \int_0^{b/b^\ominus} x^{1/2}\,dx = v_A^* - \tfrac{2}{3}\{9{,}108 M_A b^\ominus (b/b^\ominus)^{3/2}\}$$

Reemplazando los datos (incluyendo $M_A = 1{,}802 \times 10^{-2}$ kg mol^{-1}, la masa molar de agua),

$$V_A/(\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}) = 18{,}079 - 0{,}1094(b/b^\ominus)^{3/2}$$

En la figura 5.5 se representan los volúmenes molares parciales.

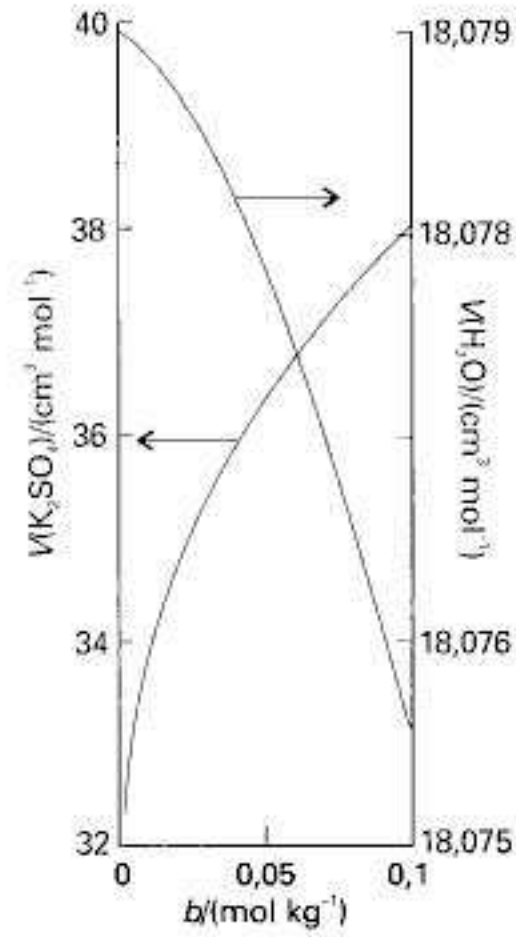


Fig. 5.5 Volúmenes molares parciales de los componentes de una solución acuosa de sulfato de potasio.

Autoevaluación 5.2 Repita el cálculo para una sal B para la cual $V_B/(\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}) = 6{,}218 + 5{,}146b - 7{,}147b^2$. $[V_A/(\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}) = 18{,}079 - 0{,}0464b^2 + 0{,}0859b^3]$

5.2 Termodinámica de mezclas

La energía de Gibbs de una mezcla depende de la composición, como lo expresa la ecuación 5.5, y sabemos que, a temperatura y presión constantes, los sistemas tienden a disminuir la energía de Gibbs. Esta relación nos permite aplicar la termodinámica para explicar los cambios espontáneos de composición, como sucede al mezclarse dos sustancias. Un ejemplo simple del proceso de mezcla espontáneo es el de dos gases introducidos en el mismo recipiente. La mezcla es espontánea, de modo que debe corresponder a una disminución de G. Veremos ahora cómo expresar esta idea en forma cuantitativa.

(a) Energía de Gibbs de mezcla de gases ideales

Sean dos gases ideales en dos recipientes, en cantidades n_A y n_B; ambos están a temperatura T y a presión p (Fig. 5.6). En este estadio, los potenciales químicos de los dos gases tienen sus valores "puros", que se obtienen de aplicar la definición $\mu = G_m$ a la ecuación 3.57:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \qquad (5.14a)^\circ$$

en donde $\mu^\ominus$ es el **potencial químico estándar**, es decir, el potencial químico del gas puro a 1 bar. Para simplificar, indicamos con p la presión relativa a $p^\ominus$; es decir, reemplazamos $p/p^\ominus$ por p, y podemos escribir

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln p \qquad \{5.14b\}^\circ$$

Las ecuaciones para las cuales se utiliza esta convención están señaladas entre corchetes: {1}, {2}, . . . ; al usar las ecuaciones debemos reemplazar p por $p/p^\ominus$. En la práctica, esto se hace utilizando el valor numérico de p en bares. La energía de Gibbs del sistema total está dada por la ecuación 5.5 como

$$G_i = n_A\mu_A + n_B\mu_B = n_A(\mu_A^\ominus + RT \ln p) + n_B(\mu_B^\ominus + RT \ln p) \qquad \{5.15\}^\circ$$

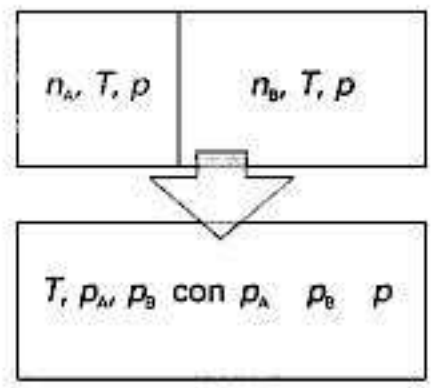


Fig. 5.6 Disposición para el cálculo de las funciones termodinámicas de mezclas de dos gases ideales.

Copyrighted material

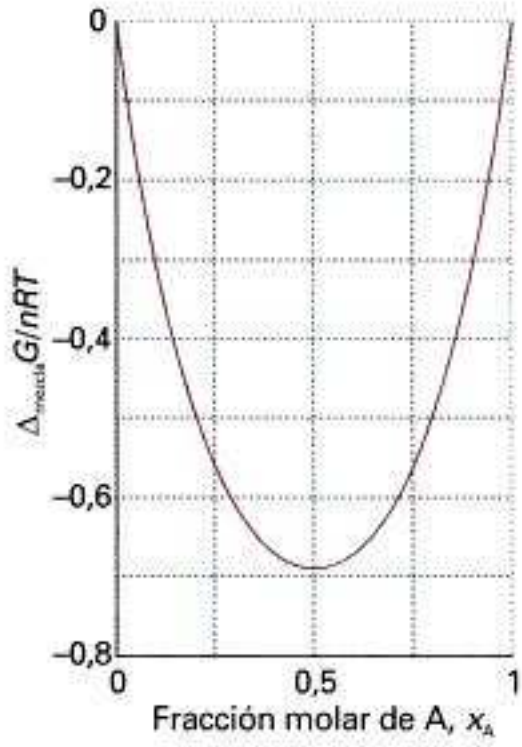


Fig. 5.7 Energía de Gibbs de mezcla de dos gases ideales y (como veremos más adelante) de dos líquidos que forman una solución ideal. La energía de Gibbs de mezcla es negativa para cualquier valor de composición y temperatura, de modo que los gases ideales se mezclan en forma espontánea en cualquier proporción.

Exploración Dibuje los gráficos de $\Delta_{mezcla}G$ en función de x_A a distintas temperaturas entre 289 K y 500 K. ¿Para qué valor de x_A es más fuerte la dependencia de $\Delta_{mezcla}G$ de la temperatura?

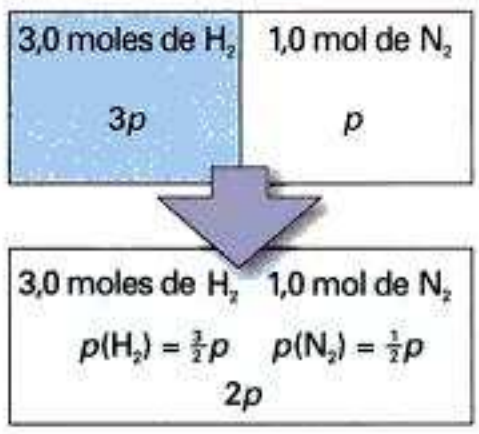


Fig. 5.8 Estados inicial y final considerados en el cálculo de la energía de Gibbs de mezcla de gases a distintas presiones iniciales.

Luego de la mezcla las presiones parciales de los gases son p_A y p_B, siendo $p_A + p_B = p$. La energía de Gibbs total se modifica a

$$G_f = n_A(\mu_A^\circ + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^\circ + RT \ln p_B) \quad \{5.16\}^\circ$$

Por lo tanto, la diferencia $G_f - G_i$, que indica la **energía de Gibbs de mezcla**, $\Delta_{mezcla}G$ es

$$\Delta_{mezcla}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \quad (5.17)^\circ$$

Aquí podemos reemplazar n_J por $x_J n$, en donde n es la cantidad total de A y B, y utilizar la relación entre la presión parcial y la fracción molar (Sección 1.2b) para escribir $p_J/p = x_J$ para cada componente. Esto nos da

$$\Delta_{mezcla}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5.18)^\circ$$

La fracción molar nunca es mayor que 1, por lo que los logaritmos en esta ecuación son negativos y $\Delta_{mezcla}G < 0$ (Fig. 5.7). La conclusión de que $\Delta_{mezcla}G$ es negativo para cualquier composición confirma que los gases ideales se mezclan en forma espontánea en cualquier proporción. Sin embargo, la ecuación va más allá del sentido común y nos permite referirnos al proceso en forma cuantitativa.

Ejemplo desarrollado 5.2 *Cálculo de la energía de Gibbs de mezcla*

Un recipiente está dividido en dos compartimentos iguales (Fig. 5.8). Uno contiene 3,0 moles de $H_2(g)$ a 25°C; el otro contiene 1,0 mol de $N_2(g)$ a 25°C. Calcule la energía de Gibbs de mezcla al eliminar la separación. Asuma comportamiento ideal.

Método La ecuación 5.18 no se puede utilizar en forma directa porque la presión inicial de los dos gases es distinta. Calculamos la energía de Gibbs inicial a partir de los potenciales químicos. Para ello necesitamos conocer la presión de cada gas. Escriba la presión de nitrógeno como p; se puede hallar la presión de hidrógeno como múltiplo de p a partir de las leyes de los gases. Luego se calcula la energía de Gibbs para el sistema al eliminar la separación. El volumen ocupado por cada gas se duplica, de manera que su presión parcial inicial se reduce a la mitad.

Respuesta Dada la presión de nitrógeno p, la presión de hidrógeno es $3p$; por lo tanto, la energía de Gibbs inicial es

$$G_i = (3{,}0 \text{ mol})\{\mu^\circ(H_2) + RT \ln 3p\} + (1{,}0 \text{ mol})\{\mu^\circ(N_2) + RT \ln p\}$$

Al eliminar la separación, cada gas ocupa el doble del volumen original; la presión parcial de nitrógeno se reduce a $\frac{1}{2}p$ y la de hidrógeno a $\frac{3}{2}p$. Por lo tanto, la energía de Gibbs se modifica a

$$G_f = (3{,}0 \text{ mol})\{\mu^\circ(H_2) + RT \ln \tfrac{3}{2}p\} + (1{,}0 \text{ mol})\{\mu^\circ(N_2) + RT \ln \tfrac{1}{2}p\}$$

La energía de Gibbs de mezcla es la diferencia entre estos dos valores:

$$\Delta_{mezcla}G = (3{,}0 \text{ mol})RT \ln\left(\frac{\frac{3}{2}p}{3p}\right) + (1{,}0 \text{ mol})RT \ln\left(\frac{\frac{1}{2}p}{p}\right)$$
$$= -(3{,}0 \text{ mol})RT \ln 2 - (1{,}0 \text{ mol})RT \ln 2$$
$$= -(4{,}0 \text{ mol})RT \ln 2 = -6{,}9 \text{ kJ}$$

En este ejemplo, el valor de $\Delta_{mezcla}G$ es la suma de dos contribuciones: el de mezcla en sí mismo y los cambios de presión de los dos gases a su presión total final, $2p$. Al mezclarse 3,0 moles de H_2 con 1,0 mol de N_2 a la misma presión, ajustando el volumen de los recipientes, el cambio en la energía de Gibbs es –5,6 kJ.

Copyrighted material

Autoevaluación 5.3 Supongamos que se mezclan 2,0 moles de H_2 a 2,0 atm y 25°C y 4,0 moles de N_2 a 3,0 atm y 25°C a volumen constante. Calcule $\Delta_{mezcla}G$. ¿Cuál sería el valor de $\Delta_{mezcla}G$ si las presiones iniciales fueran idénticas? [–9,7 kJ, –9,5 kJ]

(b) Otras funciones termodinámicas de mezcla

Dado que $(\partial G/\partial T)_{p,n} = -S$, se deduce de la ecuación 5.18 que para una mezcla de gases ideales a la misma presión inicial, la entropía de mezcla, $\Delta_{mezcla}S$ es

$$\Delta_{mezcla}S = \left(\frac{\partial \Delta_{mezcla}G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (5.19)^\circ$$

Dado que $\ln x < 0$, $\Delta_{mezcla}S > 0$ para cualquier composición (Fig. 5.9). Por ejemplo, para iguales cantidades de gas establecemos $x_A = x_B = \frac{1}{2}$, y obtenemos $\Delta_{mezcla}S = nR \ln 2$, en donde n es la cantidad total de moléculas de gas. Este aumento de la entropía es el esperado cuando un gas se dispersa dentro de otro y aumenta el desorden.

Podemos calcular la **entalpía de mezcla** isotérmica isobárica (a presión constante), $\Delta_{mezcla}H$, el cambio de entalpía que acompaña a la mezcla de dos gases ideales, a partir de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. De las ecuaciones 5.18 y 5.19 se deduce que

$$\Delta_{mezcla}H = 0 \qquad (5.20)^\circ$$

La entalpía de mezcla es cero, como es esperable en un sistema en el que no hay interacción entre las moléculas que forman la mezcla de gases. La totalidad de la fuerza de la solución proviene del aumento de la entropía del sistema, ya que la entropía del entorno no varía.

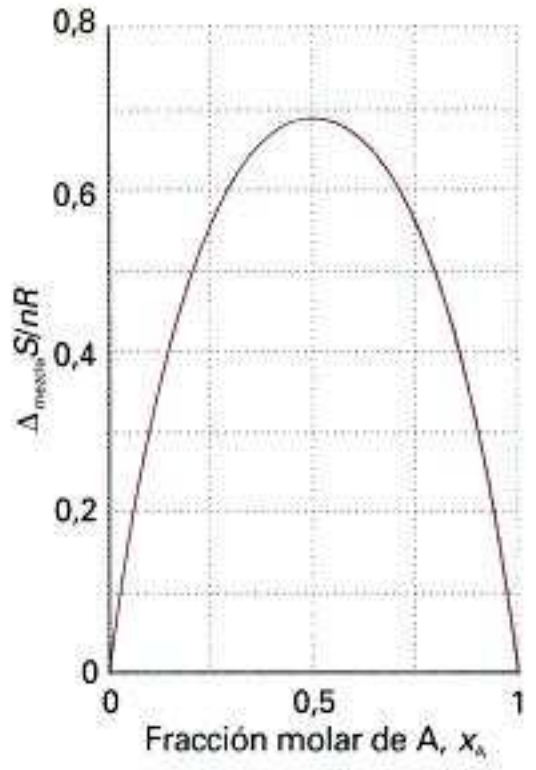


Fig. 5.9 Entropía de mezcla de dos gases ideales y (como veremos más adelante) de dos líquidos que forman una solución ideal. La entropía aumenta para cualquier valor de composición y temperatura, de modo que los gases ideales se mezclan en forma espontánea en cualquier proporción. Dado que no hay transferencia de calor hacia el entorno al mezclarse dos gases perfectos, la entropía del entorno no se modifica. Por lo tanto, el gráfico muestra la entropía total del sistema más la del entorno al mezclarse dos gases ideales.

5.3 Potencial químico de los líquidos

Para estudiar las propiedades de las mezclas de líquidos en equilibrio, debemos saber cómo varía la energía de Gibbs de un líquido con la composición. En el equilibrio, el potencial químico de una sustancia en estado gaseoso debe ser igual al potencial químico en estado líquido.

(a) Soluciones ideales

Indicamos las magnitudes referidas a sustancias puras con un asterisco*. Así, el potencial químico de una sustancia pura A se escribe μ_A^*, y $\mu_A^*(l)$ para indicar que se trata de un líquido. Dado que la presión de vapor de un líquido puro es p_A^*, de la ecuación 5.14 deducimos que el potencial químico de A en estado gaseoso (tratado como un gas ideal) es $\mu_A^\circ + RT \ln p_A^*$ (p_A se interpreta como la presión relativa p_A/p°). En el equilibrio, estos dos potenciales químicos son iguales (Fig. 5.10), y podemos escribir

$$\mu_A^* = \mu_A^\circ + RT \ln p_A^* \qquad \{5.21\}$$

En presencia de otra sustancia, un soluto, el potencial químico de A en el líquido se modifica a μ_A y su presión de vapor a p_A. El vapor y el solvente están en equilibrio y podemos escribir

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln p_A \qquad \{5.22\}$$

Luego combinamos estas dos ecuaciones para eliminar el potencial químico estándar del gas. Para ello escribimos la ecuación 5.21 de la siguiente manera $\mu_A^\circ = \mu_A^* - RT \ln p_A^*$. Reemplazando esta expresión en la ecuación 5.22 obtenemos

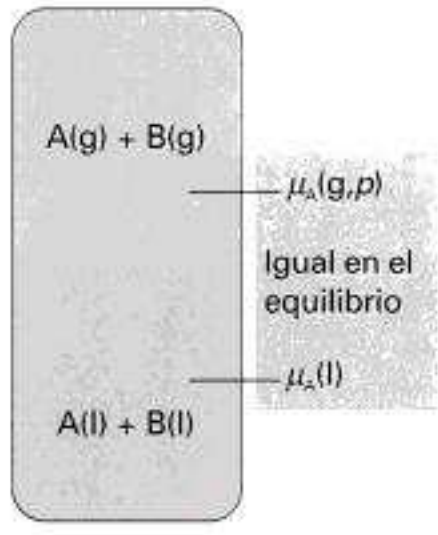


Fig. 5.10 En el equilibrio, el potencial químico de la forma gaseosa de una sustancia A es igual al potencial químico de su fase condensada. Esta igualdad se mantiene aun en presencia de un soluto. El potencial químico de A en el vapor depende de su presión parcial de vapor, por lo que el potencial químico de A en estado líquido se puede relacionar con su presión parcial de vapor.

Copyrighted material

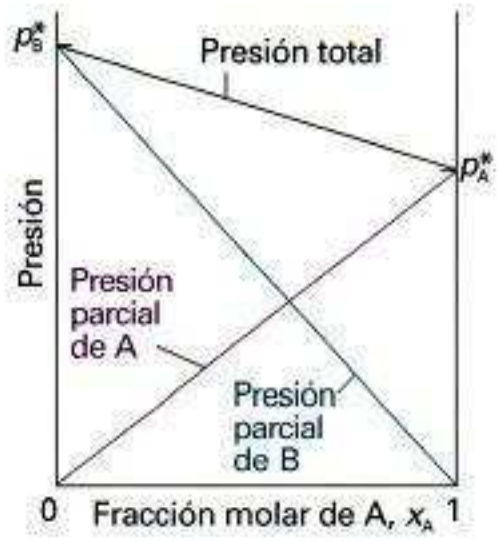


Fig. 5.11 La presión de vapor total y las dos presiones de vapor parciales de una mezcla binaria ideal son proporcionales a las fracciones molares de los componentes.

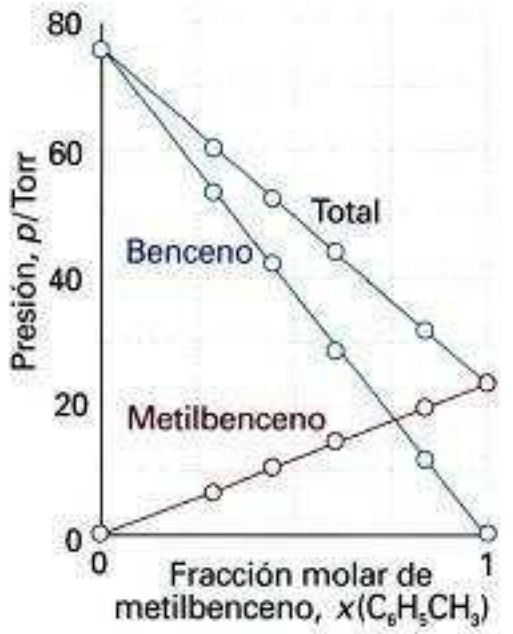


Fig. 5.12 Dos líquidos similares, en este caso benceno y metilbenceno (tolueno), se comportan de manera casi ideal, y la variación de sus presiones de vapor con la composición es similar a la de una solución ideal.

$$\mu_A = \mu_A^* - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \tag{5.23}$$

Por último, veremos la relación entre la presión de vapor y la composición de un líquido, que surge de trabajos experimentales. En una serie de experimentos con soluciones de líquidos estrechamente vinculados entre sí (como el benceno y el metilbenceno), el químico francés François Raoult descubrió que la relación entre la presión de vapor parcial de cada componente y su presión de vapor como líquido puro, p_A/p_A^* es aproximadamente igual a la fracción molar de A en la mezcla de líquidos. Es decir, estableció la llamada **ley de Raoult**:

$$p_A = x_A p_A^* \tag{5.24}^\circ$$

Esta ley se ilustra en la figura 5.11. Algunas mezclas cumplen muy bien la ley de Raoult, en especial las que están formadas por componentes de estructura similar (Fig. 5.12). Las mezclas que obedecen la ley de Raoult para cualquier valor de composición desde A pura hasta B pura se llaman **soluciones ideales.** Las ecuaciones válidas sólo para soluciones ideales se deben identificar con el signo °, como vemos en la ecuación 5.24.

De las ecuaciones 5.23 y 5.24 se deduce que, para una solución ideal,

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \tag{5.25}^\circ$$

Esta importante ecuación se puede utilizar como *definición* de solución ideal (significa que implica la ley de Raoult, no que es consecuencia de ésta). Es una definición mejor que la ecuación 5.24 pues no asume que el vapor es un gas ideal.

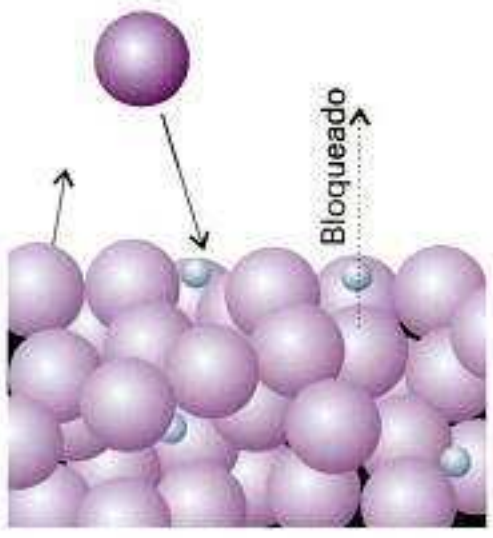


Fig. 5.13 Ilustración de la base molecular de la ley de Raoult. Las esferas grandes representan las moléculas de solvente en la superficie de una solución (la línea superior de esferas), y las esferas pequeñas son las moléculas de soluto. Estas últimas impiden la salida de las moléculas de solvente hacia la fase gaseosa, pero no impiden su retorno.

Interpretación molecular 5.1 *Origen molecular de la ley de Raoult*

Podemos comprender el origen de la ley de Raoult en términos moleculares considerando las velocidades con que las moléculas se alejan del líquido y retornan a él. La presencia de un segundo componente reduce la velocidad con que las moléculas de A abandonan la superficie del líquido, pero no inhibe la velocidad con que retornan (Fig. 5.13). Esto se ve reflejado en la ley de Raoult.

Copyrighted material

La velocidad con que las moléculas de A abandonan la superficie es proporcional a su número en la superficie, lo que a su vez es proporcional a la fracción molar de A:

$$\text{velocidad de vaporización} = kx_A$$

en donde k es una constante de proporcionalidad. La velocidad de condensación de las moléculas es proporcional a su concentración en la fase gaseosa, la que a su vez es proporcional a su presión parcial:

$$\text{velocidad de condensación} = k'p_A$$

En el equilibrio, las velocidades de vaporización y condensación son iguales, y $k'p_A = kx_A$. Por lo tanto

$$p_A = \frac{k}{k'} x_A$$

Para un líquido puro, $x_A = 1$; por lo tanto, en este caso especial $p_A^* = k/k'$. Sustituyendo esta relación en el renglón anterior obtenemos la ecuación 5.24.

Algunas soluciones se apartan significativamente de la ley de Raoult (Fig. 5.14). Sin embargo, incluso en estos casos, el componente más abundante (solvente) tiende cada vez más a cumplir la ley a medida que se acerca a la sustancia pura. Podemos decir que esta ley es una buena aproximación a las propiedades del solvente en una solución diluida.

(b) Soluciones diluidas ideales

En una solución ideal, el soluto y el solvente obedecen la ley de Raoult. Sin embargo, el químico inglés William Henry descubrió en sus experimentos que en las soluciones reales a baja concentración, si bien la presión de vapor del soluto es proporcional a su fracción molar, la constante de proporcionalidad no es la presión de vapor de la sustancia pura (Fig. 5.15). La **ley de Henry** dice:

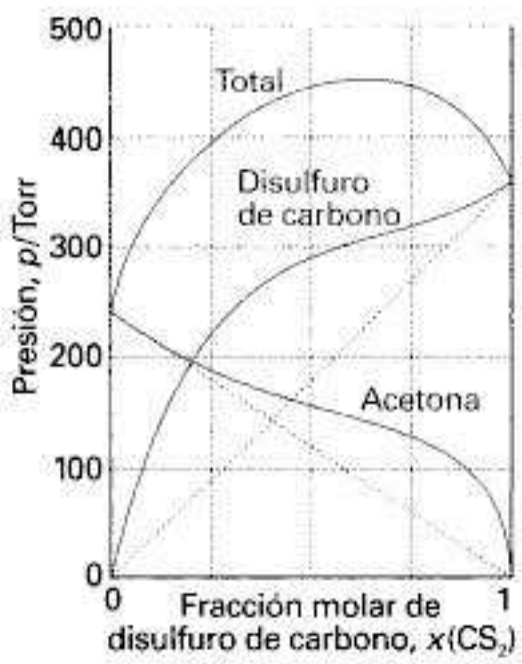


Fig. 5.14 Líquidos diferentes que presentan gran desviación del comportamiento ideal (en este caso, disulfuro de carbono y acetona, propanona).

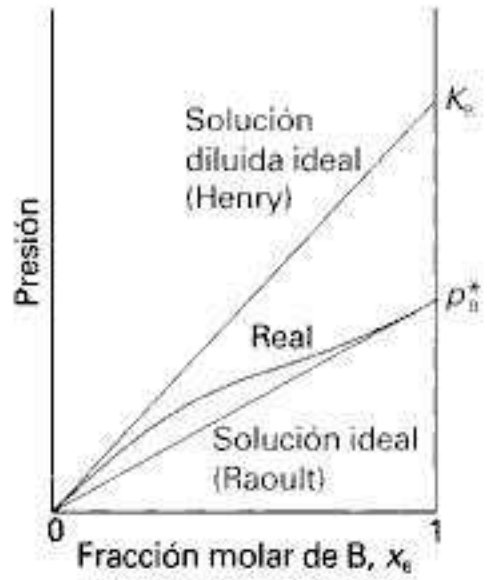


Fig. 5.15 Cuando un componente (el solvente) es casi puro, su presión de vapor es proporcional a la fracción molar con una pendiente p_B^* (ley de Raoult). La presión de vapor del componente menor (soluto) también es proporcional a la fracción molar, pero la constante de proporcionalidad aquí es K_B (ley de Henry).

Copyrighted material

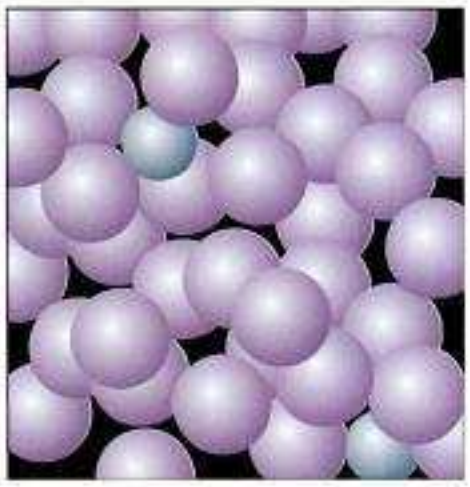


Fig. 5.16 En una solución diluida, el medio en que se encuentran las moléculas de solvente (esferas violetas) difiere sólo levemente del medio del solvente puro. El medio en que se encuentran las partículas de soluto, en cambio, es totalmente distinto del medio del soluto puro.

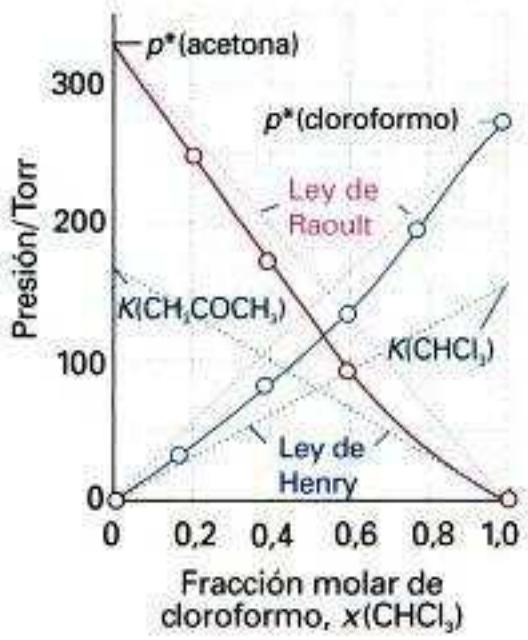


Fig. 5.17 Presiones parciales de vapor experimentales de una mezcla de cloroformo (triclorometano) y acetona (propanona) según los datos del *Ejemplo desarrollado 5.3*. Los valores de K_B se obtienen por extrapolación de las presiones de vapor de la solución diluida, como se explica en el *Ejemplo desarrollado*.

$$p_B = x_B K_B \qquad (5.26)^\circ$$

En esta expresión, x_B es la fracción molar del soluto y K_B es una constante empírica (con dimensión de la presión) elegida de modo que el gráfico de la presión de vapor de B en función de su fracción molar sea tangente a la curva experimental para $x_B = 0$.

Las mezclas en las que el soluto cumple la ley de Henry y el solvente cumple la ley de Raoult se denominan **soluciones diluidas ideales**. Las ecuaciones que se derivan de la ley de Henry se señalan también con el signo °. La diferencia del comportamiento del soluto y del solvente a bajas concentraciones (según lo expresan las leyes de Henry y de Raoult, respectivamente) se deben a que en una solución diluida las moléculas de solvente se encuentran en un medio muy similar al líquido puro (Fig. 5.16). En cambio, las moléculas de soluto están rodeadas por moléculas de solvente, un entorno totalmente distinto al que tienen en esa sustancia pura. El solvente se comporta como un líquido puro levemente modificado, pero el soluto se comporta de manera muy diferente de su estado puro, a menos que las moléculas de solvente y de soluto sean muy similares. En este caso, el soluto también cumple la ley de Raoult.

Ejemplo desarrollado 5.3 *Investigación de la validez de las leyes de Raoult y de Henry*

Se midieron las presiones de vapor de cada componente de una solución de propanona (acetona, A) y triclorometano (cloroformo, C) a 35°C, y se obtuvieron los siguientes resultados:

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
p_C/kPa	0	4,7	11	18,9	26,7	36,4
p_A/kPa	46,3	33,3	23,3	12,3	4,9	0

Confirme que la mezcla cumple la ley de Raoult para el componente más abundante y la ley de Henry para el componente en menor cantidad. Halle las constantes de Henry.

Método La ley de Henry y la ley de Raoult indican la forma del gráfico de presión parcial de vapor en función de la fracción molar. Por lo tanto, represente la presión parcial de vapor en función de la fracción molar. Para probar la ley de Raoult, se comparan los datos con la línea recta $p_J = x_J p_J^*$ para cada componente en la región en la que es más abundante (y actúa como solvente). Para probar la ley de Henry, se debe hallar una línea recta $p_J = x_J K_J$ tangente a cada presión parcial de vapor para x bajas, en las que el componente puede tratarse como soluto.

Respuesta Los datos se representan en la figura 5.17 junto con las líneas de la ley de Raoult. La ley de Henry requiere $K = 23{,}3$ kPa para propanona y $K = 22{,}0$ kPa para triclorometano. Nótese que el sistema se desvía de las leyes de Raoult y de Henry incluso para valores cercanos a $x = 1$ y $x = 0$, respectivamente. En la sección 5.5 nos referimos a estas desviaciones.

Autoevaluación 5.4 La presión de vapor de clorometano a distintas fracciones molares en una mezcla a 25°C es la siguiente:

x	0,005	0,009	0,019	0,024
p/kPa	27,3	48,4	101	126

Estime la constante de Henry. [5 MPa]

En la práctica, la ley de Henry se expresa en términos de la molalidad, b, del soluto,

Copyrighted material

$$p_B = b_B K_B$$

En el cuadro 5.1 enumeramos algunos datos de la ley de Henry para esta convención. Los datos del cuadro permiten relacionar la fracción molar del soluto con su presión parcial, y además se pueden utilizar para calcular la solubilidad del gas. Las constantes de la ley de Henry para los gases en sangre y en el tejido adiposo son importantes para estudiar la respiración, en especial en situaciones de presión parcial de oxígeno anormal, como en el buceo o en el montañismo, y para estudiar la acción de los anestésicos gaseosos.

Cuadro sinóptico 5.1* Constantes de Henry para gases en agua a 298 K

	K_B/(kPa kg mol^{-1})
CO_2	$3{,}01 \times 10^3$
H_2	$1{,}28 \times 10^5$
N_2	$1{,}56 \times 10^5$
O_2	$7{,}92 \times 10^4$

* Para más valores, véase la *Sección de datos*.

Ejemplo 5.2 *Uso de la ley de Henry*

Para estimar la solubilidad molar del oxígeno en agua a 25°C y a una presión parcial de 21 kPa, su presión parcial atmosférica a nivel del mar, escribimos

$$b_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{21\ \text{kPa}}{7{,}9 \times 10^4\ \text{kPa kg mol}^{-1}} = 2{,}9 \times 10^{-4}\ \text{mol kg}^{-1}$$

La molalidad de la solución saturada es 0,29 mmol kg^{-1}. Para convertir este valor a concentración molar, asumimos que la densidad de masa de esta solución diluida es la del agua pura a 25°C, o $\rho_{H_2O} = 0{,}99709$ kg dm^{-3}. De ahí se deduce que la concentración molar de oxígeno es

$$[O_2] = b_{O_2} \times \rho_{H_2O} = 0{,}29\ \text{mmol kg}^{-1} \times 0{,}99709\ \text{kg dm}^{-3} = 0{,}29\ \text{mmol dm}^{-3}$$

Nota sobre buenas prácticas El número de cifras significativas en el resultado de un cálculo no debe exceder al número de cifras significativos en los datos (solo dos en este caso).

Autoevaluación 5.5 Calcule la solubilidad molar del nitrógeno en agua expuesta al aire a 25°C; las presiones parciales se calcularon en el *Ejemplo desarrollado 1.3*.
[0,51 mmol dm^{-3}]

IMPACTO EN LA BIOLOGÍA

I5.1 Solubilidad de los gases y respiración

Con cada respiración, inhalamos unos 500 cm^3 de aire. En la inspiración, desciende el diafragma y se expande la caja torácica; la presión desciende unos 100 Pa por debajo de la presión atmosférica, y aumenta el volumen pulmonar. Este cambio de volumen permite la entrada del aire. En la espiración, el diafragma se eleva y la caja torácica se contrae; se produce una presión diferencial de unos 100 Pa por encima de la presión atmosférica. El volumen total de aire contenido en los pulmones es de 6 dm^3 y el volumen de aire adicional que se expulsa con la espiración forzada, después de la espiración normal, es de 1,5 dm^3. Parte del aire queda en los pulmones permanentemente para evitar el colapso de los alvéolos.

Para analizar la respiración es importante conocer las constantes de la ley de Henry para gases en grasas y lípidos. La composición del aire en los pulmones varía durante el ciclo respiratorio, por efecto del intercambio gaseoso entre la sangre y el aire contenido en los alvéolos. El gas alveolar es una mezcla entre el aire inspirado recientemente y el aire a punto de ser espirado. La concentración de oxígeno en la sangre arterial es equivalente a una presión parcial de 40 Torr (5,3 kPa), mientras que en el aire inspirado es de 104 Torr (13,9 kPa). La sangre arterial de los capilares atraviesa la pared del alvéolo durante 0,75 s, pero el gradiente de presión es tal que la sangre se satura de oxígeno en 0,25 s. Cuando se acumula líquido en el pulmón (como en la neumonía), se produce un engrosamiento de la membrana respiratoria, la difusión se hace más lenta y los tejidos corporales no reciben el oxígeno necesario. El dióxido de

Copyrighted material

carbono se traslada en dirección opuesta a través del tejido respiratorio, pero el gradiente de presión parcial es mucho menor, de unos 5 Torr (0,7 kPa) en sangre y 40 Torr (5,3 kPa) en el aire en equilibrio. Sin embargo, dado que el dióxido de carbono es mucho más soluble que el oxígeno en el líquido alveolar, con cada respiración se intercambian cantidades iguales de oxígeno y dióxido de carbono.

La cámara de oxígeno hiperbárico, en la que la presión parcial de oxígeno es elevada, se utiliza para tratar ciertas enfermedades, como la intoxicación con monóxido de carbono, las consecuencias del shock, y enfermedades producidas por bacterias anaerobias, como la gangrena gaseosa y el tétanos, pues estas bacterias no pueden subsistir en medios con alta concentración de oxígeno.

En el buceo con un aparato de respiración subacuático el aire se encuentra a alta presión, de modo que la presión en el tórax del buceador es igual a la presión ejercida por el agua que lo rodea. Esta presión aumenta en 1 atm cada 10 m de profundidad. Una consecuencia indeseada de la inspiración de aire a alta presión es que el nitrógeno es mucho más soluble en los tejidos con alto contenido graso que en el agua, y tiende a disolverse en el sistema nervioso central, médula ósea y tejido adiposo. Como consecuencia de esto se produce *narcosis de nitrógeno*, cuyos síntomas son similares a la intoxicación. Si el buceador se eleva muy rápidamente hacia la superficie, el nitrógeno sale de la solución lipídica como burbujas, causando una afección llamada accidente por descompresión, que produce dolor y a veces puede ser fatal. Muchos casos de ahogamiento de buzos se deben a embolia arterial (obstrucción de las arterias por burbujas de gas) y pérdida de la conciencia cuando estas burbujas llegan al cerebro.

Propiedades de las soluciones

En esta sección estudiaremos la termodinámica de mezclas de líquidos. En primer lugar consideraremos una solución ideal formada por dos líquidos. Identificaremos así las consecuencias termodinámicas de la mezcla aleatoria entre moléculas de dos sustancias diferentes. Este cálculo proporciona una base para estudiar la desviación del comportamiento ideal que presentan las soluciones reales.

5.4 Mezclas de líquidos

La termodinámica nos permite conocer las propiedades de las mezclas de líquidos, y mediante algunas ideas simples nos acercaremos a este campo de estudio.

(a) Soluciones ideales

La energía de Gibbs de mezcla de dos líquidos que forman una solución ideal se calcula del mismo modo que para dos gases (Sección 5.2). La energía total de Gibbs antes de que los líquidos se mezclen es

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

Al mezclarse los líquidos, los potenciales químicos individuales están dados por la ecuación 5.25 y la energía total de Gibbs es

$$G_f = n_A\{\mu_A^* + RT \ln x_A\} + n_B\{\mu_B^* + RT \ln x_B\}$$

Por lo tanto, la energía de Gibbs de mezcla

$$\Delta_{\text{mezcla}} G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \qquad (5.27)^\circ$$

en donde $n = n_A + n_B$. Al igual que para los gases, la entropía de mezcla ideal de dos líquidos es

$$\Delta_{\text{mezcla}} S = -nR\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \qquad (5.28)^\circ$$

Copyrighted material

y, como $\Delta_{mezcla}H = \Delta_{mezcla}G + T\Delta_{mezcla}S = 0$, la entalpía ideal de mezcla es cero. El volumen de mezcla ideal, el cambio de volumen al producirse la mezcla, también es cero, pues, como se deriva de la ecuación 3.50 ($(\partial G/\partial p)_T = V$), $\Delta_{mezcla}V = (\partial \Delta_{mezcla}G/\partial p)_T$, y al ser $\Delta_{mezcla}G$ en la ecuación 5.27 independiente de la presión, su derivada con respecto a la presión es cero.

La ecuación 5.27 es la misma que para dos gases ideales y permite arribar a las mismas conclusiones: la principal fuerza de mezcla es el aumento de entropía del sistema al mezclarse las moléculas y la entalpía de mezcla es cero. Sin embargo, una solución ideal no es lo mismo que un gas ideal. En un gas ideal no actúan fuerzas entre las moléculas. En una solución ideal hay interacciones, pero la energía promedio de las interacciones A—B en la solución es la misma que la energía promedio de las interaciones A—A y B—B en los líquidos puros.[2] La variación de la energía de Gibbs de mezcla con la composición es la misma que la representada para los gases en la figura 5.7; lo mismo ocurre con la entropía de mezcla, figura 5.9.

Las soluciones reales están formadas por partículas en las cuales las interacciones A—A, A—B y B—B son diferentes. Al mezclarse dos líquidos, además de los cambios de entalpía y de volumen, se produce una contribución adicional a la entropía que surge del modo en que se agrupan las moléculas de un mismo tipo en lugar de intercalarse con el resto de las moléculas. Si el cambio de entalpía es grande y positivo o si el cambio de entropía es adverso (por reorganización de las moléculas que dan como resultado una mezcla ordenada), la energía de Gibbs de mezcla puede ser positiva. En ese caso se produce una separación espontánea y los líquidos pueden ser inmiscibles. En otros casos los líquidos pueden ser **parcialmente miscibles**, lo que significa que se mezclan solo en un determinado intervalo de composición.

(b) Funciones de exceso y soluciones regulares

Las propiedades termodinámicas de las soluciones reales se expresan en términos de **funciones de exceso**, X^E, la diferencia entre la función termodinámica de mezcla observada y la función para una solución ideal. La **entropía de exceso**, S^E, por ejemplo, se define como

$$S^E = \Delta_{mezcla}S - \Delta_{mezcla}S^{ideal} \qquad [5.29]$$

en donde $\Delta_{mezcla}S^{ideal}$ está expresado por la ecuación 5.28. La entalpía y el volumen son iguales a la entalpía y al volumen de mezcla observados, pues los valores ideales son cero.

La desviación de las energías de exceso de cero indica en qué medida la solución no es ideal. En este aspecto, la **solución regular** representa un modelo útil. Ésta es una solución en la cual $H^E \neq 0$ pero $S^E = 0$. En una solución regular los dos tipos de moléculas se distribuyen al azar (como en las soluciones ideales) pero las energías de interacción entre las moléculas son distintas. En la figura 5.18 se muestran dos ejemplos de cómo las funciones molares de exceso dependen de la composición.

Si asumimos que la entalpía de exceso depende de la composición, podemos explicar esto en forma cuantitativa

$$H^E = n\beta RTx_Ax_B \qquad (5.30)$$

en donde β es un parámetro adimensional que indica la relación entre la energía de las interacciones A—B y la energía de las interacciones A—A y B—B. En la figura 5.19 se representa la función dada por la ecuación 5.30, y vemos que es similar a la curva experimental de la figura 5.18. Si $\beta < 0$, la mezcla es exotérmica y las interacciones soluto-solvente son más favorables que las interacciones solvente-solvente y soluto-soluto. Si $\beta > 0$, la mezcla es endotérmica. En una solución regular, la entropía de mezcla tiene un valor ideal; por lo tanto, la energía de Gibbs de exceso es igual a la entalpía de exceso, y la energía de Gibbs de mezcla es

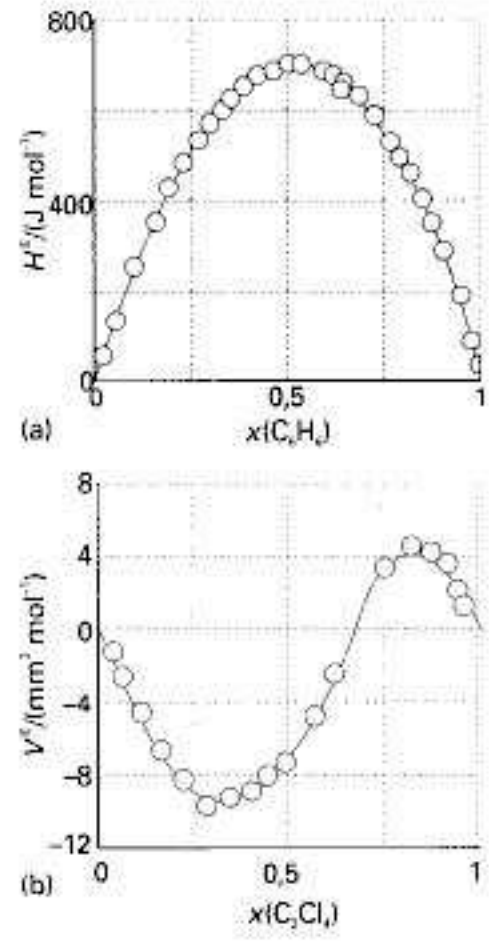


Fig. 5.18 Funciones de exceso experimentales a 25°C. (a) H^E para benceno/ciclohexano; este gráfico muestra que la mezcla es endotérmica (pues $\Delta_{mezcla}H = 0$ para una solución ideal). (b) Volumen de exceso, V^E, para tetracloroeteno/ciclopentano; este gráfico muestra una contracción a bajas fracciones molares de tetracloroetano, pero una expansión a altas fracciones molares (pues $\Delta_{mezcla}V = 0$ para una mezcla ideal).

[2] Sobre la base de esta distinción, se puede utilizar la expresión "gas perfecto" antes que la más común "gas ideal".

Copyrighted material

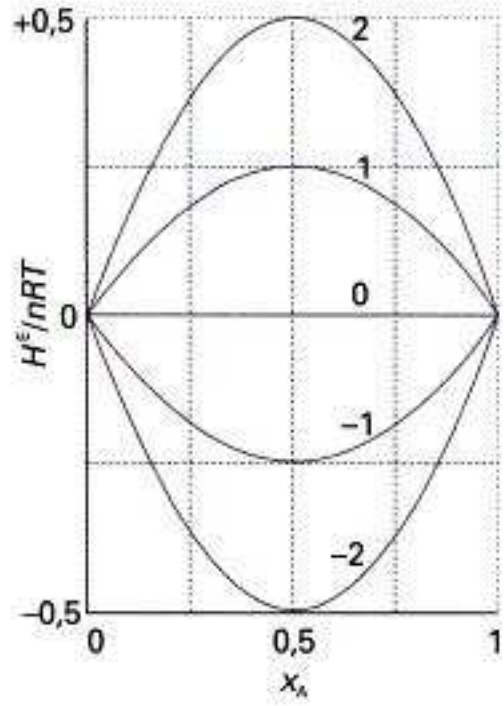


Fig. 5.19 Entalpía de exceso para un modelo en el cual ésta es proporcional a $\beta x_A x_B$, para distintos valores del parámetro β.

Exploración Utilizando el gráfico de la figura, varíe la temperatura dejando fijo β. ¿Para qué valor de x_A la entalpía de exceso depende con mayor fuerza de la temperatura?

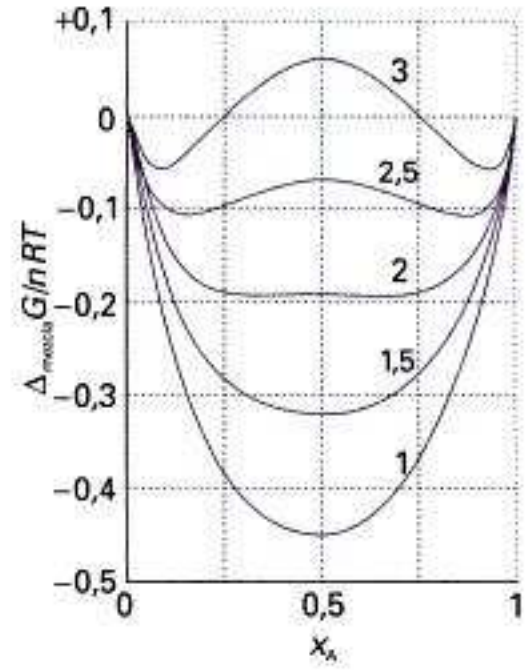


Fig. 5.20 Energía de Gibbs de mezcla para distintos valores del parámetro β.

Exploración Utilizando el gráfico de la figura, varíe la temperatura dejando fijo β en 1,5. ¿Existe un intervalo de temperaturas en el cual se observe separación de fases?

$$\Delta_{\text{mezcla}}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B\} \tag{5.31}$$

En la figura 5.20 se muestra la variación de $\Delta_{\text{mezcla}}G$ con la composición para distintos valores de β. Para $\beta > 2$, el gráfico muestra dos valores mínimos separados por un valor máximo. Esto implica que si $\beta > 2$, el sistema se separa en forma espontánea en dos fases cuya composición corresponde a los dos valores mínimos, pues esta separación corresponde a una reducción de la energía de Gibbs. En las secciones 5.8 y 6.5 desarrollamos este punto.

5.5 Propiedades coligativas

Las propiedades que consideraremos son la disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelamiento y la presión osmótica debida a la presencia del soluto. En las soluciones diluidas, estas propiedades dependen sólo del número de partículas de soluto presentes y no de su identidad. Por esto se denominan **propiedades coligativas** (que dependen de la colección).

Asumimos en lo que sigue que el soluto no es volátil, de modo que no contribuye a la fase de vapor. Asumimos también que el soluto no se disuelve en el solvente sólido; es decir, cuando la solución se congela el solvente sólido puro se separa. Este es un supuesto bastante restrictivo, aunque se cumple en muchas mezclas; podemos evitarlo a expensas de más cálculos algebraicos, pero no esto no introduce ningún principio nuevo.

(a) Características comunes de las propiedades coligativas

Todas las propiedades coligativas derivan de la disminución del potencial químico del solvente líquido en presencia del soluto. En una solución diluida ideal, la disminución

Copyrighted material

es desde μ_A^* para el solvente puro hasta $\mu_A^* + RT \ln x_A$ en presencia de soluto ($\ln x_A$ es negativo pues $x_A < 1$). El soluto no influye en el potencial químico del solvente en estado gaseoso ni en estado sólido, pues no está presente en esos casos. Como vemos en la figura 5.21, la disminución del potencial químico del solvente implica que el equilibrio líquido-vapor se produce a mayor temperatura (aumento del punto de ebullición) y el equilibrio sólido-líquido a menor temperatura (disminución del punto de congelamiento).

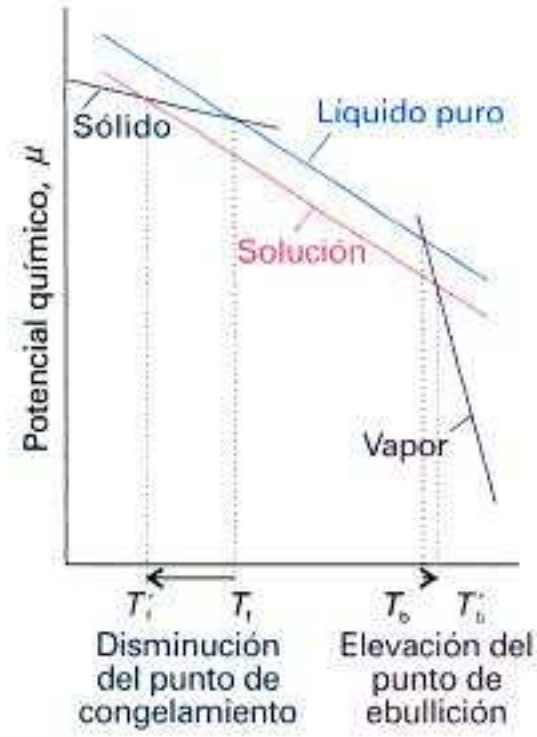


Fig. 5.21 Potencial químico de un solvente en presencia de un soluto. La disminución del potencial químico de un líquido tiene mayor efecto sobre el punto de congelamiento que sobre el punto de ebullición, debido a los ángulos de intersección de las líneas.

Interpretación molecular 5.2 *Disminución de la presión de vapor de un solvente en una mezcla*

El origen molecular de la disminución del potencial químico no es la energía de interacción de las partículas de soluto y solvente, pues la disminución se produce también en una solución ideal (en donde la entalpía de mezcla es cero). Si no se trata de un efecto de entalpía, debe tratarse de un efecto de entropía.

La entropía del solvente líquido puro refleja el número de microestados posibles de sus moléculas. La presión de vapor refleja la tendencia de la solución a aumentar la entropía, lo que sucede si el líquido se vaporiza y forma un gas. En presencia de un soluto hay una contribución adicional a la entropía del líquido, incluso en una solución ideal. Dado que la entropía del líquido en solución es mayor que la del líquido puro, hay menor tendencia a la formación del gas (Fig. 5.22). El efecto del soluto es una disminución de la presión de vapor y un aumento del punto de ebullición.

De manera similar, el aumento de la aleatoridad molecular de la solución se opone a la tendencia al congelamiento. En consecuencia el equilibrio entre el sólido y la solución se alcanza a menor temperatura. Por lo tanto, disminuye el punto de congelamiento.

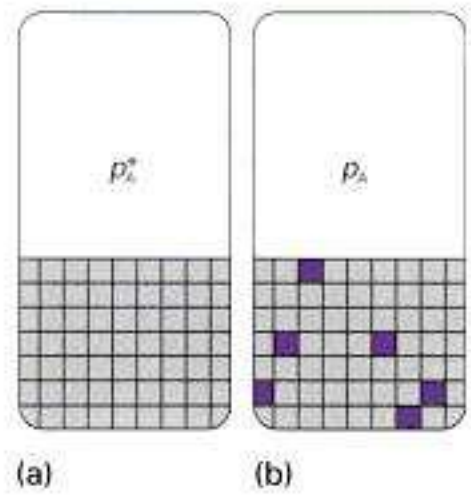


Fig. 5.22 La presión de vapor de un líquido puro representa un equilibrio entre el aumento del desorden por vaporización y la disminución del desorden en el medio externo. (a) Aquí la estructura del líquido se representa de manera esquemática mediante una cuadrícula. (b) En presencia del soluto (cuadrados oscuros) el desorden de la fase condensada es mayor que el del líquido puro, y disminuye la tendencia a adquirir las características de desorden del vapor.

Para explicar en forma cuantitativa la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelamiento debemos buscar la temperatura a la cual, a 1 atm, una fase (el solvente puro en estado gaseoso o en estado sólido) tiene el mismo potencial químico que el solvente en la solución. Ésta es la nueva temperatura en el equilibrio para la transición de fases a 1 atm, y corresponde al nuevo punto de ebullición o al nuevo punto de congelamiento del solvente.

(b) Elevación del punto de ebullición

Al considerar el punto de ebullición, nos interesa el equilibrio heterogéneo entre el solvente en estado gaseoso y el solvente en la solución a 1 atm (Fig. 5.23). Representamos al solvente como A y al soluto como B. El equilibrio se produce a una temperatura para la cual

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \qquad (5.32)^\circ$$

(La presión de 1 atm es la misma en todo el sistema, y no se volverá a especificar.) En la *Justificación 5.1* demostramos que esta ecuación implica que la presencia de un soluto a una fracción molar x_B produce un aumento del punto de ebullición normal de T^* a $T^* + \Delta T$, siendo

$$\Delta T = K x_B \qquad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap} H} \qquad (5.33)^\circ$$

Copyrighted material

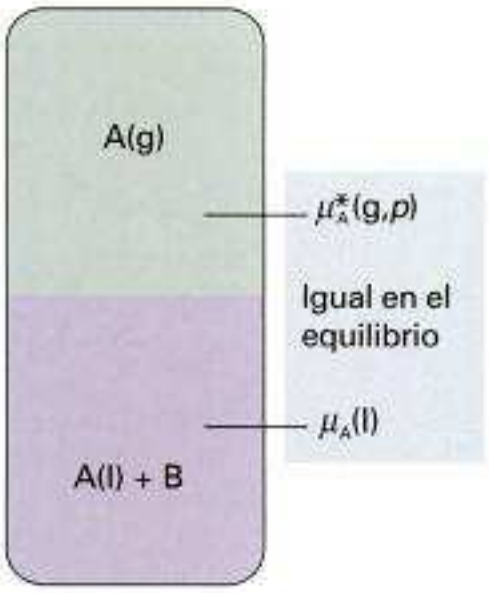


Fig. 5.23 En el cálculo de la elevación del punto de ebullición, el equilibrio heterogéneo es entre A puro en estado gaseoso y A en la solución. A es el solvente y B es el soluto no volátil.

Comentario 5.2

El desarrollo en serie de un logaritmo natural (véase *Apéndice 2*) es

$$\ln(1-x) = -x - \tfrac{1}{2}x^2 - \tfrac{1}{3}x^3 \cdots$$

siempre que $-1 < x < 1$. Si $x \ll 1$, los términos que poseen x elevado a una potencia mayor que 1 son mucho más pequeños que x, y el $\ln(1-x) = -x$.

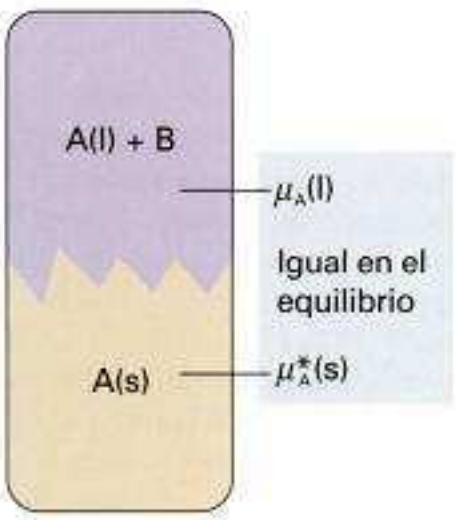


Fig. 5.24 En el cálculo de la disminución del punto de congelamiento, el equilibrio heterogéneo es entre A puro en estado sólido y A en la solución. A es el solvente y B es el soluto insoluble en A en estado sólido.

Justificación 5.1 *Elevación del punto de ebullición de un solvente*

La ecuación 5.32 se puede escribir como

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT}$$

en donde $\Delta_{vap}G$ es la energía de Gibbs de vaporización del solvente puro (A). En primer lugar, para encontrar la relación entre un cambio en la composición y el cambio resultante en la temperatura de ebullición, derivamos ambos lados de la ecuación con respecto a la temperatura y utilizamos la ecuación de Gibbs-Helmholtz (ecuación 3.52, $(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$) para expresar el término de la derecha:

$$\frac{d\ln x_A}{dT} = \frac{1}{R}\frac{d(\Delta_{vap}G/T)}{dT} = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$$

Ahora multiplicamos ambos lados de la ecuación por dT e integramos desde $x_A = 1$, que corresponde a $\ln x_A = 0$ (cuando $T = T^*$, el punto de ebullición de A puro), hasta x_A (cuando el punto de ebullición es T):

$$\int_0^{\ln x_A} d\ln x_A = -\frac{1}{R}\int_{T^*}^{T} \frac{\Delta_{vap}H}{T^2}\,dT$$

El lado izquierdo de la ecuación se integra hasta $\ln x_A$, que equivale a $\ln(1 - x_B)$. Podemos integrar el lado derecho de la ecuación si asumimos que la entalpía de vaporización es constante en el pequeño intervalo de temperaturas utilizadas y se saca afuera de la integral. Obtenemos así

$$\ln(1-x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

Supongamos ahora que la cantidad de soluto presente es tan pequeña que $x_B \ll 1$. Podemos escribir $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ y obtenemos

$$x_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)$$

Por último, dado que $T \approx T^*$, deducimos que

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

en donde $\Delta T = T - T^*$. La ecuación anterior se puede redistribuir y obtenemos la ecuación 5.33.

La ecuación 5.33 hace referencia sólo a la fracción molar del soluto, y no a su identidad. Por lo tanto, podemos concluir que la elevación del punto de ebullición es una propiedad coligativa. El valor de ΔT depende de las propiedades del solvente, y los mayores cambios se producen para solventes con punto de ebullición elevado.[3] Para la aplicación práctica de la ecuación 5.33 consideramos que la fracción molar de B es proporcional a su molalidad, b, en la solución, y podemos escribir

$$\Delta T = K_e b \tag{5.34}$$

en donde K_e es la **ebulloscópica** empírica del solvente (cuadro 5.2).

(c) Disminución del punto de congelamiento

Nos interesa el equilibrio heterogéneo entre el solvente sólido puro A y la solución con un soluto de fracción molar x_B (Fig. 5.24). En el punto de congelamiento, los potenciales químicos de A en las dos fases son iguales:

[3] Según la regla de Trouton (sección 3.3b), $\Delta_{vap}H/T^*$ es constante; por lo tanto, la ecuación 5.33 tiene la forma $\Delta T \propto T^*$ y es independiente de $\Delta_{vap}H$.

Copyrighted material

Cuadro sinóptico 5.2* Constantes crioscópicas y ebulloscópicas

	K_c/(K kg mol^{-1})	K_e/(K kg mol^{-1})
Benceno	5,12	2,53
Alcanfor	40	
Fenol	7,27	3,04
Agua	1,86	0,51

* Para más valores, véase la *Sección de datos*.

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \qquad (5.35)^\circ$$

La única diferencia entre este cálculo y el anterior es la aparición del potencial químico de la fase sólida en lugar del de la fase gaseosa. Por lo tanto, podemos escribir el resultado directamente a partir de la ecuación 5.33:

$$\Delta T = K' x_B \qquad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus} H} \qquad (5.36)^\circ$$

en donde ΔT es la disminución del punto de congelamiento, $T^* - T$, y $\Delta_{fus}H$ es la entalpía de fusión del solvente. En solventes con baja entalpía de fusión y elevado punto de fusión, la disminución observada es mayor. En soluciones diluidas, la fracción molar es proporcional a la molalidad del soluto, b, y es frecuente escribir la ecuación anterior como

$$\Delta T = K_c b \qquad (5.37)$$

en donde K_c es la **constante crioscópica** empírica (cuadro 5.2). Si conocemos la constante crioscópica de un solvente, podemos utilizar la disminución del punto de congelamiento para medir la masa molar de un soluto por el método **crioscópico**; esta técnica, sin embargo, tiene sólo interés histórico.

(d) Solubilidad

La solubilidad no es estrictamente una propiedad coligativa (ya que varía con la identidad del soluto), pero podemos estimarla utilizando las mismas técnicas. Cuando un soluto sólido entra en contacto con un solvente, se disuelve hasta que la solución se satura. La saturación es un estado de equilibrio; el soluto no disuelto está en equilibrio con el soluto disuelto. Por lo tanto, en una solución saturada el potencial químico del soluto puro en estado sólido, $\mu_B^*(s)$, y el potencial químico de B en la solución, μ_B, son iguales (Fig. 5.25). Dado que este último es

$$\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$$

podemos escribir

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \qquad (5.38)^\circ$$

Esta expresión es la misma que en la ecuación inicial de la sección anterior, pero las cantidades se refieren al soluto B y no al solvente A. En la *Justificación 5.2* demostraremos que

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{fus} H}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right) \qquad (5.39)^\circ$$

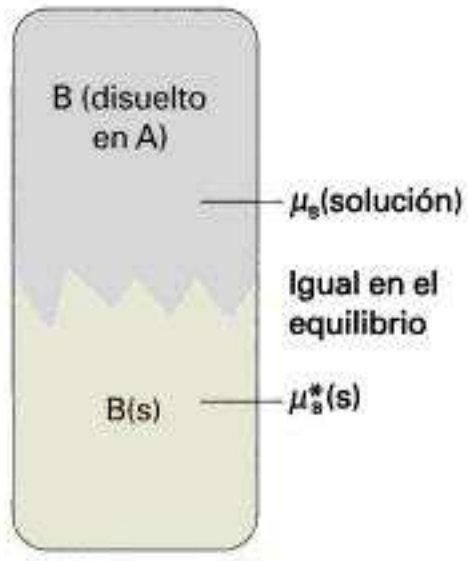


Fig. 5.25 En el cálculo de la solubilidad, el equilibrio heterogéneo es entre B puro en estado sólido y B en la solución.

Copyrighted material

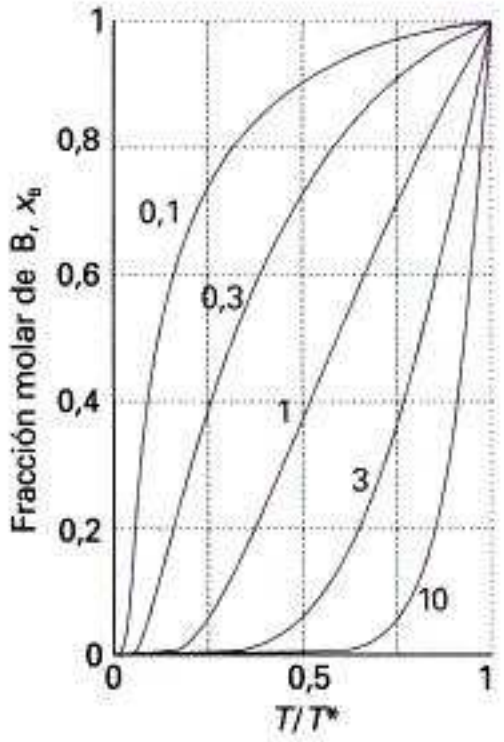


Fig. 5.26 Variación de la solubilidad (la fracción molar del soluto en una solución saturada) con la temperatura (T^* es la temperatura de congelamiento del soluto). Las curvas individuales se indican con el valor de $\Delta_{fus}H/RT^*$.

Exploración Exprese el coeficiente de temperatura de la solubilidad, dx_B/dT y represéntelo en función de la temperatura para distintos valores de entalpía de fusión.

Justificación 5.2 *Solubilidad de un soluto ideal*

El punto de partida es el mismo que en la *Justificación 5.1*, pero el objetivo es diferente. En este caso queremos encontrar la fracción molar de B en la solución en equilibrio a temperatura T. Redistribuimos la ecuación 5.38 de la siguiente manera

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{fus}G}{RT}$$

Al igual que en la *Justificación 5.1*, relacionamos el cambio de composición $d \ln x_B$ con el cambio de temperatura por derivación y utilizamos la ecuación de Gibbs-Helmholtz. Luego integramos desde la temperatura de fusión de B (cuando $x_B = 1$ y $\ln x_B = 0$) hasta la *menor* temperatura de interés (para x_B entre 0 y 1):

$$\int_0^{\ln x_B} d \ln x_B = \frac{1}{R}\int_{T_f}^{T} \frac{\Delta_{fus}H}{T^2}\, dT$$

Si suponemos que la entalpía de fusión de B es constante en el intervalo de temperaturas de interés, podemos sacarla afuera de la integral, y obtenemos la ecuación 5.39.

En la figura 5.26 se representa la ecuación 5.39. Ésta muestra que la solubilidad de B disminuye en forma exponencial al bajar la temperatura por debajo del punto de fusión. La ilustración muestra también que un soluto con punto de fusión elevado y gran entalpía de fusión tiene baja solubilidad a temperatura normal. Sin embargo, los detalles de la ecuación 5.39 no deben tomarse estrictamente, pues la ecuación está basada en aproximaciones muy cuestionables, como si se tratara de una solución ideal. Un aspecto de su carácter aproximado es que no permite predecir que el soluto tendrá distinta solubilidad en diferentes solventes, ya que la expresión no toma en cuenta las propiedades del solvente.

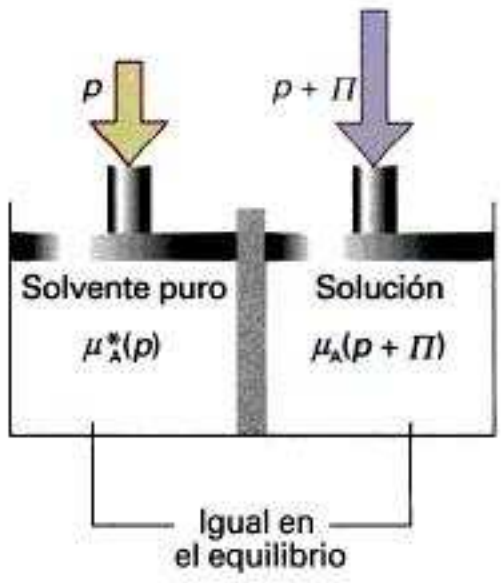


Fig. 5.27 El equilibrio involucrado en el cálculo de la presión osmótica, Π, es entre el solvente puro A a presión p de un lado de la membrana semipermeable y A formando parte de la mezcla del otro lado de la membrana, en donde la presión es $p + \Pi$.

(e) Ósmosis

El fenómeno de **ósmosis** (del griego "empujar") es el pasaje espontáneo de un solvente puro hacia una solución separada de él por una **membrana semipermeable**, una membrana permeable al solvente pero no al soluto (Fig. 5.27). La **presión osmótica**, Π, es la presión que debe aplicarse a la solución para interrumpir la entrada del solvente. Algunos ejemplos importantes de ósmosis son el transporte de líquidos a través de la membrana celular, la diálisis y la **osmometría**, o determinación de la masa molar por medición de la presión osmótica (Fig. 5.28). La osmometría se utiliza para determinar la masa molar de las macromoléculas.

En la disposición simple que se muestra en la figura 5.29, la presión originada en la ósmosis eleva el nivel de la solución. El equilibrio se alcanza cuando la presión hidrostática de la columna de la solución iguala a la presión osmótica. Esta disposición tiene el inconveniente de que la entrada del solvente a la solución produce su dilución, y su tratamiento es más complejo que la disposición de la figura 5.27, en donde no hay flujo y las concentraciones no varían.

Para el tratamiento termodinámico de la ósmosis, debemos notar que en el equilibrio el potencial químico del solvente debe ser igual a ambos lados de la membrana. El soluto disminuye el potencial químico del solvente. Al aplicar presión, el potencial químico vuelve al valor del solvente puro. Como se muestra en la *Justificación 5.3*, esta igualdad implica que para soluciones diluidas la presión osmótica se expresa por la **ecuación de van't Hoff**:

$$\Pi = [B]RT \qquad (5.40)^\circ$$

en donde $[B] = n_B/V$ es la concentración molar del soluto.

Copyrighted material

Justificación 5.3 *Ecuación de van't Hoff*

En el compartimento del solvente puro, el potencial químico del solvente, a presión p, es $\mu_A^*(p)$. En el lado de la solución, el potencial químico disminuye debido a la presencia del soluto, que disminuye la fracción molar del solvente de 1 a x_A. Sin embargo, el potencial químico de A se eleva debido a la mayor presión, $p + \Pi$, que experimenta la solución. En el equilibrio, el potencial químico de A es el mismo en ambos compartimentos, y podemos escribir

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$

La presencia de soluto se tiene en cuenta en forma normal:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

En la sección 3.9c (ecuación 3.54) vimos cómo tomar en cuenta el efecto de la presión:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m \mathrm{d}p$$

en donde V_m es el volumen molar del solvente A puro. Al combinar estas tres ecuaciones, obtenemos

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m \mathrm{d}p$$

Esta expresión nos permite calcular la presión adicional Π que debe aplicarse a la solución para restablecer el potencial químico del solvente a su valor "puro" y de este modo, el equilibrio a través de la membrana semipermeable. Para soluciones diluidas, $\ln x_A$ se puede reemplazar por $\ln (1 - x_B) \approx -x_B$. Podemos asumir también que el intervalo de presión entre los límites de integración es tan pequeño que el volumen molar del solvente es constante. De este modo, V_m se puede sacar fuera de la integral, y obtenemos

$$RTx_B = \Pi V_m$$

Para una solución diluida, $x_B = n_B/n_A$. Además, dado que $n_A V_m = V$, el volumen total del solvente, esta ecuación se simplifica a la ecuación 5.40.

Como el efecto de la presión osmótica es elevado y fácil de medir, una de las aplicaciones más comunes de la osmometría es la medición de la masa molar de las macromoléculas, como las proteínas y los polímeros sintéticos. Estas enormes moléculas se disuelven y forman soluciones no ideales, y podemos asumir que la ecuación de van't Hoff es sólo el primer término de una expansión de tipo virial:[4]

$$\Pi = [\mathrm{J}]RT\{1 + B[\mathrm{J}] + \cdots\} \tag{5.41}$$

Los términos adicionales toman en cuenta la desviación del comportamiento ideal de la solución; la constante empírica B se denomina **coeficiente virial osmótico**.

Ejemplo desarrollado 5.4 *Uso de la osmometría para determinar la masa molar de una macromolécula*

Se indican las presiones osmóticas de las soluciones de cloruro de polivinilo, PVC, en ciclohexanona a 298 K. Las presiones se expresan en términos de alturas de solución (de densidad en masa $\rho = 0{,}980\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$) en equilibrio con la presión osmótica. Determine la masa molar del polímero.

$c/(\mathrm{g\ dm^{-3}})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h/cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

[4] Denominamos J al soluto para evitar confusión con la constante B en esta expresión.

Copyrighted material

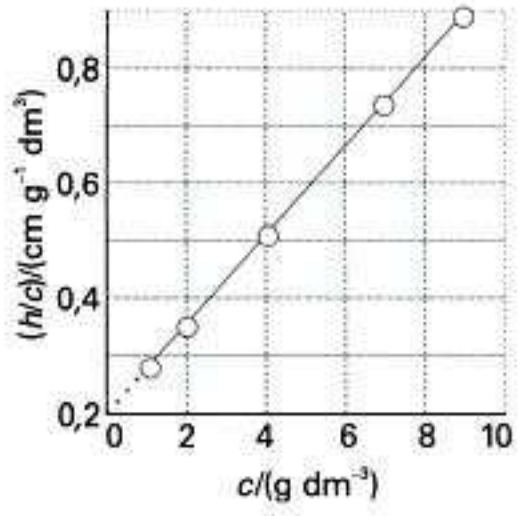


Fig. 5.28 Gráfico de la determinación de la masa molar por osmometría. La masa molar se calcula a partir del valor de la ordenada para $c = 0$; en el capítulo 19 veremos la información adicional que se obtiene de la pendiente.

Exploración Calcule el coeficiente virial osmótico B a partir de estos datos.

Método Se mide la presión osmótica en una serie de concentraciones de masa, c, y se utiliza la representación de Π/c en función de c para determinar la masa molar del polímero. Utilizamos la ecuación 5.41 con $[J] = c/M$ donde c es concentración de masa del polímero y M su masa molar. La presión osmótica se relaciona con la presión hidrostática según $\Pi = \rho g h$ (Ejemplo desarrollado 1.2) con $g = 9{,}81\ \text{m s}^{-2}$. Sustituyendo en la ecuación 5.41

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M}\left(1 + \frac{Bc}{M} + \cdots\right) = \frac{RT}{\rho g M} + \left(\frac{RTB}{\rho g M^2}\right)c + \cdots$$

Por lo tanto, para hallar M, representamos h/c en función de c, y esperamos obtener una línea recta cuya intersección a $c = 0$ es $RT/\rho g M$.

Respuesta Se obtienen los siguientes valores de las cantidades a representar:

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$(h/c)/(\text{cm g}^{-1}\text{ dm}^3)$	0,28	0,36	0,503	0,729	0,889

Los puntos se representan en la figura 5.28. La intersección se produce en 0,21. Por lo tanto

$$\begin{aligned} M &= \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0{,}21\ \text{cm g}^{-1}\text{ dm}^3} \\ &= \frac{(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}{(980\ \text{kg m}^{-3}) \times (9{,}81\ \text{m s}^{-2})} \times \frac{1}{2{,}1 \times 10^{-3}\ \text{m}^4\text{ kg}^{-1}} \\ &= 1{,}2 \times 10^2\ \text{kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

en donde utilizamos $1\ \text{kg m}^2\text{ s}^{-2} = 1\ \text{J}$. Las masas molares de las macromoléculas se informan siempre en daltons (Da): $1\ \text{Da} = 1\ \text{g mol}^{-1}$. En este ejemplo, la masa molar de la macromolécula es de unos 120 kDa. En los osmómetros modernos, los valores de la presión osmótica se expresan en pascales, de modo que el análisis de los datos es más directo y se puede usar directamente la ecuación 5.41. Como veremos en el capítulo 19, el valor obtenido de la osmometría es el "valor de la masa molar promedio".

Autoevaluación 5.6 Estime la disminución del punto de congelamiento de la solución más concentrada, considerando un valor de K_c aproximado de $10\ \text{K}/(\text{mol kg}^{-1})$ [0,8 mK]

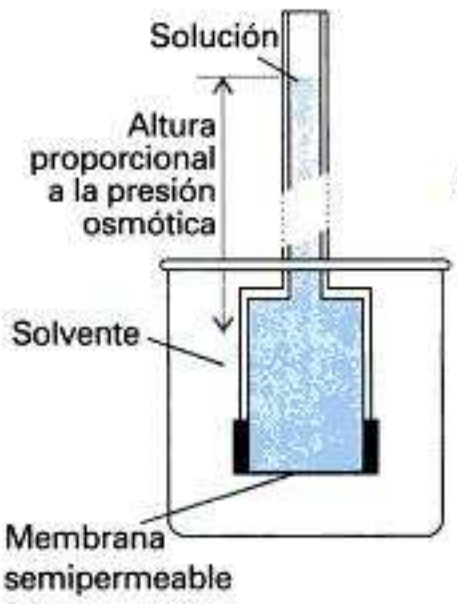


Fig. 5.29 Versión simple del experimento de presión osmótica. A está en equilibrio a cada lado de la membrana cuando ha pasado suficiente cantidad hacia la solución como para producir una diferencia de presión hidrostática.

IMPACTO EN LA BIOLOGÍA

I5.2 Ósmosis en fisiología y bioquímica

Gracias al fenómeno de ósmosis, la célula puede mantener su estructura. La membrana celular es semipermeable, permite el pasaje de agua, de pequeñas moléculas y de iones hidratados, y bloquea el pasaje de biopolímeros sintetizados dentro de la célula. La diferencia de concentración de soluto dentro y fuera de la célula da origen a una presión osmótica, y el agua se desplaza hacia la solución más concentrada en el interior de la célula y transporta pequeñas moléculas de nutrientes. La entrada de agua mantiene también la turgencia celular; en la deshidratación la célula se encoge. Estos efectos son importantes en la práctica médica. Para mantener la integridad de las células sanguíneas, las soluciones que se inyectan al torrente sanguíneo en transfusiones o en alimentación intravenosa deben ser *isotónicas* con la sangre, es decir que deben tener la misma presión osmótica que la sangre. Si la solución inyectada es demasiado diluida, o *hipotónica*, se produce *hemólisis:* el solvente penetra dentro de las células para igualar la presión osmótica y la célula estalla y muere. Si la solución es demasiado concentrada o *hipertónica*, se produce la salida del solvente hacia fuera de la célula para igualar la presión osmótica, y la célula se encoge y muere.

Copyrighted material

La ósmosis también es la base de la *diálisis*, una técnica común para eliminar impurezas de soluciones de macromoléculas biológicas y para el estudio de la unión de pequeñas moléculas a macromoléculas, como un inhibidor a una enzima, un antibiótico al DNA y cualquier otra instancia de cooperación o inhibición por pequeñas moléculas que se unen a otras moléculas más grandes. En un experimento de purificación, se coloca una solución de macromoléculas que contienen impurezas como iones o moléculas pequeñas (proteínas pequeñas o ácidos nucleicos) en una bolsa de un material que actúa como membrana semipermeable y se la sumerge en un solvente. La membrana permite el paso de iones y moléculas pequeñas, pero no de las grandes macromoléculas. En la práctica, la purificación de la mezcla requiere varios cambios de solvente para poder eliminar la mayor parte de las impurezas fuera de la bolsa de diálisis.

En un experimento de unión, se coloca una solución de macromoléculas y iones o moléculas más pequeñas en una bolsa de diálisis, que luego se sumerge en un solvente. Supongamos que la concentración molar de la macromolécula M es [M] y la concentración total de la molécula pequeña A en la bolsa es $[A]_{adentro}$. Esta concentración total es la suma de las concentraciones de A libre y A unido, que escribimos $[A]_{libre}$ y $[A]_{unido}$, respectivamente. En el equilibrio, el potencial químico de A libre en la solución de macromoléculas es igual al potencial químico de A en la solución del otro lado de la membrana, en donde su concentración es $[A]_{afuera}$. Veremos en la sección 5.7 que la igualdad $\mu_{A,libre} = \mu_{A,afuera}$ implica que $[A]_{libre} = [A]_{afuera}$, siempre que el coeficiente de actividad de A sea el mismo en ambas soluciones. Por lo tanto, si medimos la concentración de A en la solución "de afuera" podemos encontrar la concentración de A libre en la solución de macromoléculas y a partir de la diferencia $[A]_{adentro} - [A]_{libre}$, que es igual a $[A]_{adentro} - [A]_{afuera}$, la concentración de A unido. El número de moléculas A promedio unidas a moléculas M, ν, es el cociente

$$\nu = \frac{[A]_{unido}}{[M]} = \frac{[A]_{adentro} - [A]_{afuera}}{[M]}$$

Las moléculas A unidas y libres están en equilibrio, $M + A \rightleftharpoons MA$, de modo que sus concentraciones se relacionan mediante una constante de equilibrio K,

$$K = \frac{[MA]}{[M]_{libre}[A]_{libre}} = \frac{[A]_{unido}}{([M] - [A]_{unido})[A]_{libre}}$$

Se realizaron las sustituciones $[MA] = [A]_{unido}$ y $[M]_{libre} = [M] - [MA] = [M] - [A]_{unido}$. Si dividimos por [M] y reemplazamos $[A]_{libre}$ por $[A]_{afuera}$, la expresión anterior se convierte en

$$K = \frac{\nu}{(1 - \nu)[A]_{afuera}}$$

Si cada macromolécula posee N sitios de unión *idénticos e independientes*, se comporta como N macromoléculas pequeñas separadas, con igual valor de K para cada sitio. El número promedio de moléculas A por sitio es ν/N, y la ecuación anterior se transforma en

$$K = \frac{\nu/N}{\left(1 - \frac{\nu}{N}\right)[A]_{afuera}}$$

De aquí se deduce que

$$\frac{\nu}{[A]_{afuera}} = KN - K\nu$$

Copyrighted material

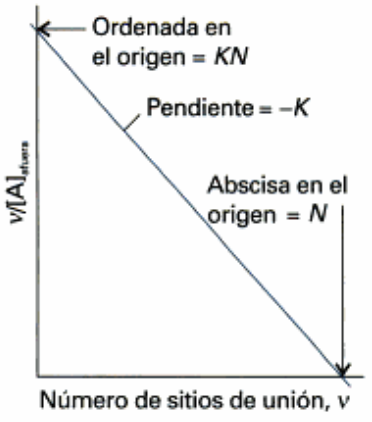


Fig. 5.30 Representación de Scatchard de $v/[A]_{afuera}$ en función de v. La pendiente es $-K$ y la ordenada en $v = 0$ es KN.

Exploración Las siguientes tareas le darán una idea de cómo se puede distinguir entre sistemas con igual valor de K o N mediante el análisis gráfico. En primer lugar, dibuje sobre el mismo gráfico varias representaciones de Scatchard con N fijo y distintos valores de K. Luego repita el proceso manteniendo K fijo y variando N.

Esta expresión es la *ecuación de Scatchard*. Implica que la representación de $v/[A]_{afuera}$ en función de v debe ser una línea recta con pendiente $-K$ que corta a $v = 0$ en KN (véase figura 5.30). A partir de estas dos cantidades podemos encontrar la constante de equilibrio de unión y el número de sitios de unión de cada macromolécula. Si no se obtiene una línea recta, podemos concluir que los sitios de unión no son equivalentes o independientes.

Actividad

Veremos ahora cómo ajustar las expresiones desarrolladas en este capítulo para tomar en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal. En el capítulo 3 (específicamente en *Información adicional 3.2*) nos referimos a una magnitud llamada "fugacidad", que toma en cuenta los efectos de las imperfecciones del gas con una mínima alteración en las ecuaciones. Veremos aquí cómo las expresiones encontradas en el tratamiento de las soluciones ideales pueden mantenerse casi invariables introduciendo el concepto de "actividad". Es importante tomar conciencia de las distintas definiciones de estados estándar y actividades, que se resumen en el cuadro 5.3. En los siguientes capítulos nos ocuparemos de éstas, y veremos que es más fácil utilizarlas que definirlas.

5.6 Actividad del solvente

La forma general del potencial químico de un solvente real o ideal se expresa en la modificación directa de la ecuación 5.23 (que $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln(p_A/p_A^*)$, en donde p_A^* es la presión de vapor de A puro y p_A es la presión de vapor de A en la solución. En una solución ideal, como hemos visto, el solvente cumple la ley de Raoult para cualquier concentración y podemos expresar esta relación con la ecuación 5.25 (es decir, como $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A$). Cuando la solución no cumple la ley de Raoult, podemos preservar la forma de esta relación si escribimos

$$\mu_A = \mu_A^* + RT\ln a_A \qquad [5.42]$$

La magnitud a_A es la **actividad** de A, una especie de fracción molar "efectiva", así como la fugacidad es una presión efectiva.

Dado que la ecuación 5.23 se cumple para soluciones reales e ideales (la única aproximación es el uso de presión en lugar de fugacidad), si la comparamos con la ecuación 5.42 podemos concluir que

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \qquad (5.43)$$

Cuadro 5.3 Estados estándar

Componente	Base	Estado estándar	Actividad	Límites
Sólido o líquido		Puro	$a = 1$	
Solvente	Raoult	Solvente puro	$a = p/p^*$, $a = \gamma x$	$\gamma \to 1$ cuando $x \to 1$ (solvente puro)
Soluto	Henry	(1) Estado hipotético del soluto puro	$a = p/K$, $a = \gamma x$	$\gamma \to 1$ cuando $x \to 0$
		(2) Estado hipotético del soluto a molalidad b°	$a = \gamma b/b^\circ$	$\gamma \to 1$ cuando $b \to 0$

En todos los casos, $\mu = \mu^\circ + RT\ln a$.

Material protegido por derechos de autor

Vemos que la actividad de un solvente no tiene nada misterioso: se puede determinar en forma experimental midiendo la presión de vapor y utilizando la ecuación 5.43.

Ejemplo 5.3 *Cálculo de la actividad del solvente*

La presión de vapor de 0,500 M KNO_3(ac) a 100°C es 99,95 kPa, y la actividad del agua en la solución a esta temperatura es

$$a_A = \frac{99{,}95\ \text{kPa}}{101{,}325\ \text{kPa}} = 0{,}9864$$

Dado que todos los solventes cumplen la ley de Raoult ($p_A/p_A^* = x_A$) a medida que la concentración del soluto se acerca a cero, la actividad del solvente se aproxima a la fracción molar a medida que $x_A \to 1$:

$$a_A \to x_A \quad \text{a medida que} \quad x_A \to 1 \tag{5.44}$$

Una forma conveniente de expresar esta convergencia es mediante el **coeficiente de actividad**, γ, según la definición

$$a_A = \gamma_A x_A \qquad \gamma_A \to 1 \quad \text{a medida que} \quad x_A \to 1 \tag{5.45}$$

para cualquier valor de temperatura y presión. El potencial químico del solvente es entonces

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \tag{5.46}$$

El estado estándar del solvente, solvente puro en estado líquido a 1 bar, se establece cuando $x_A = 1$.

5.7 Actividad del soluto

El problema que surge al definir el coeficiente de actividad y el estado estándar para el soluto es que se aproximan al comportamiento de la solución diluida ideal (ley de Henry) a medida que $x_B \to 0$, y no cuando $x_B \to 1$ (que corresponde al soluto puro). Veremos ahora cómo establecer las definiciones para un soluto que cumple exactamente la ley de Henry y luego veremos cómo considerar las desviaciones.

(a) Soluciones diluidas ideales

Para un soluto B que cumple la ley de Henry la presión de vapor es $p_B = K_B x_B$, en donde K_B es una constante empírica. En este caso, el potencial químico de B es

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B$$

Tanto K_B como p_B^* son características del soluto; podemos combinar el segundo término con el primero y obtener un nuevo potencial químico estándar

$$\mu_B^\circ = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} \tag{5.47}$$

De aquí se deduce que el potencial químico de un soluto en una solución ideal se relaciona con su fracción molar según

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B \tag{5.48}^\circ$$

Si la solución es ideal, $K_B = p_B^*$ y la ecuación 5.47 se reduce a $\mu_B^\circ = \mu_B^*$, como es esperable.

Copyrighted material

(b) Solutos reales

Consideremos ahora desviaciones, de la solución diluida ideal, del comportamiento según la ley de Henry. Para el soluto introducimos a_B en lugar de x_B en la ecuación 5.48, y obtenemos

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln a_B \qquad [5.49]$$

El estado estándar no se modifica en esta última etapa, y todas las desviaciones de la situación ideal se incluyen en la actividad a_B. El valor de la actividad para cualquier concentración se puede obtener del mismo modo que para el solvente, pero en lugar de la ecuación 5.43 utilizamos

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \qquad (5.50)$$

Al igual que para el solvente, es adecuado introducir un coeficiente de actividad según

$$a_B = \gamma_B x_B \qquad [5.51]$$

Ahora toda desviación de la situación ideal se incluye en el coeficiente de actividad γ_B. El soluto cumple la ley de Henry cuando su concentración se aproxima a cero, y por lo tanto

$$a_B \to x_B \quad \text{y} \quad \gamma_B \to 1 \quad \text{a medida que} \quad x_B \to 0 \qquad (5.52)$$

para cualquier valor de temperatura y presión. Las desviaciones del soluto de la situación ideal desaparecen cuando la concentración se aproxima a cero.

Ejemplo desarrollado 5.5 *Medición de la actividad*

Utilice la información obtenida en el Ejemplo desarrollado 5.3 para calcular la actividad y el coeficiente de actividad del cloroformo en acetona a 25°C, como solvente y luego como soluto. Para facilitar el trabajo repetimos aquí los datos:

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
p_C/kPa	0	4,7	11	18,9	26,7	36,4
p_A/kPa	46,3	33,3	23,3	12,3	4,9	0

Método Para la actividad del cloroformo como solvente (actividad según la ley de Raoult), usamos $a_C = p_C/p_C^*$ y $\gamma_C = a_C/x_C$. Para su actividad como soluto (actividad según la ley de Henry) usamos $a_C = p_C/K_C$ y $\gamma_C = a_C/x_C$.

Respuesta Dado que $p_C^* = 36{,}4$ kPa y $K_C = 22{,}0$ kPa, podemos construir los siguientes cuadros. Por ejemplo, para $x_C = 0{,}20$, en el caso de la ley de Raoult encontramos $a_C = (4{,}7\text{ kPa})/(36{,}4\text{ kPa}) = 0{,}13$ y $\gamma_C = 0{,}13/0{,}20 = 0{,}65$; de igual manera, en el caso de la ley de Henry, $a_C = (4{,}7\text{ kPa})/(22{,}0\text{ kPa}) = 0{,}21$ y $\gamma_C = 0{,}21/0{,}20 = 1{,}05$.

A partir de la ley de Raoult (el cloroformo como solvente):

a_C	0	0,13	0,30	0,52	0,73	1,00
γ_C		0,65	0,75	0,87	0,91	1,00

A partir de la ley de Henry (el cloroformo como soluto):

a_C	0	0,21	0,50	0,86	1,21	1,65
γ_C	1	1,05	1,25	1,43	1,51	1,65

Estos valores se representan en la figura 5.31. Nótese que en el caso de la ley de Raoult $\gamma_C \to 1$ a medida que $x_C \to 1$, pero en el caso de la ley de Henry $\gamma_C \to 1$ a medida que $x_C \to 0$.

Autoevaluación 5.7 Calcule las actividades y los coeficientes de actividad de la acetona de acuerdo con las dos convenciones.

[Para $x_A = 0{,}60$, por ejemplo $a_R = 0{,}50$; $\gamma_R = 0{,}83$; $a_H = 1{,}00$, $\gamma_H = 1{,}67$]

Material protegido por derechos de autor

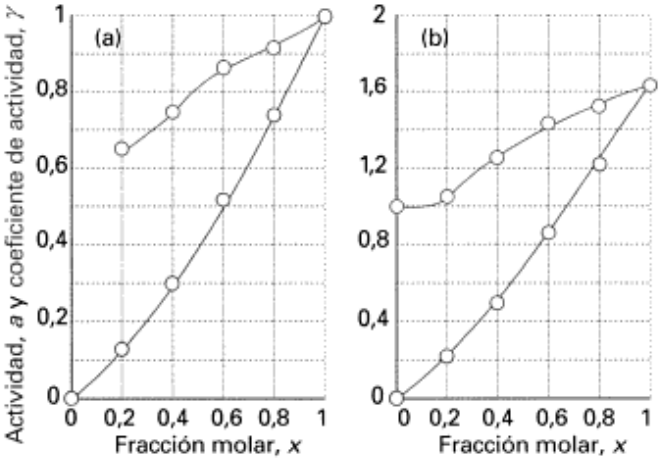


Fig. 5.31 Variación de la actividad y del coeficiente de actividad de cloroformo (triclorometano) y acetona (propanona) con la composición de acuerdo con (a) la ley de Raoult y (b) la ley de Henry.

(c) Actividad en términos de molalidad

La elección de un estado estándar es totalmente arbitraria, de modo que podemos elegir el estado que se adecue a nuestros propósitos y a la descripción de la composición del sistema. En química, la composición se expresa como molalidad, b, en lugar de fracción molar. Por lo tanto es conveniente escribir

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B \qquad \{5.53\}^\circ$$

en donde el valor de $\mu^\ominus$ es distinto de los valores estándar vistos hasta ahora. De acuerdo a esta definición, el valor estándar del potencial químico del soluto es $\mu^\ominus$ cuando la molalidad de B es igual a $b^\ominus$ (es decir a 1 mol kg^{-1}). Nótese que a medida que $b_B \to 0$, $\mu_B \to -\infty$; es decir, a medida que la solución se hace más diluida, el soluto se estabiliza más. Las consecuencias prácticas de este resultado son que es muy difícil eliminar los restos de soluto de una solución.

Ahora, como lo hicimos antes, incorporamos las desviaciones del comportamiento ideal al introducir la actividad a_B y el coeficiente de actividad γ_B, ambos adimensionales, y escribimos

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \qquad \text{en donde} \quad \gamma_B \to 1 \quad \text{a medida que} \quad b_B \to 0 \qquad [5.54]$$

para cualquier valor de temperatura y presión. El estado estándar sigue sin modificación en esta última etapa y, como antes, cualquier desviación del comportamiento ideal se incluye en el coeficiente de actividad γ_B. Llegamos así a la siguiente expresión sucinta del potencial químico de un soluto real para cualquier molalidad:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a \qquad (5.55)$$

(d) Estado estándar biológico

Las aplicaciones biológicas son un ejemplo importante de la posibilidad de elegir un estado estándar que se adecue a las circunstancias. El estado estándar convencional de los iones hidrógeno (actividad unitaria, que corresponde a un pH = 0)[5] no es adecuado para las condiciones biológicas normales. Por lo tanto, en bioquímica es frecuente adoptar el **estado estándar biológico**, en el cual el pH = 7 (actividad de 10^{-7}, solución neutra) y denominar a las funciones termodinámicas estándar correspondientes como $G^\oplus$, $H^\oplus$, $\mu^\oplus$, y $S^\oplus$ (algunos textos utilizan $X^{\ominus\prime}$).

[5] Recordemos de los cursos de introducción a la química que pH = $-\log a_{H_3O^+}$.

Material protegido por derechos de autor

Para relacionar la termodinámica con los valores estándar biológicos del potencial químico de los iones hidrógeno debemos notar a partir de la ecuación 5.55 que

$$\mu_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} + RT \ln a_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} - (RT \ln 10) \times \text{pH}$$

Por lo tanto

$$\mu^{\oplus}_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} - 7RT \ln 10 \qquad (5.56)$$

A 298 K, $7RT \ln 10 = 39{,}96$ kJ mol^{-1}, de modo que los dos valores estándar difieren en unos 40 kJ mol^{-1}.

5.8 Actividades de las soluciones regulares

En la sección 5.4 nos referimos a las soluciones regulares. A partir de éstas podemos entender el origen de las desviaciones de la ley de Raoult y su relación con los coeficientes de actividad. El punto de partida es la expresión de la energía de Gibbs de mezcla para una solución regular (ecuación 5.31). En la *Justificación 5.4* demostramos que la ecuación 5.31 implica que los coeficientes de actividad se expresan de la siguiente manera

$$\ln \gamma_A = \beta x_B^2 \qquad \ln \gamma_B = \beta x_A^2 \qquad (5.57)$$

Estas relaciones se denominan **ecuaciones de Margules.**

Justificación 5.4 *Ecuaciones de Margules*

La energía de Gibbs de mezcla al formarse una solución no ideal es

$$\Delta_{\text{mezcla}} G = nRT\{x_A \ln a_A + x_B \ln a_B\}$$

Esta relación se obtiene de la derivada de la ecuación 5.31 utilizando actividad en lugar de fracción molar. Si reemplazamos cada actividad por γx, podemos escribir la expresión de la siguiente manera

$$\Delta_{\text{mezcla}} G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B\}$$

Introducimos ahora ambas expresiones en la ecuación 5.57 y utilizamos $x_A + x_B = 1$, y obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mezcla}} G &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B^2 + \beta x_B x_A^2\} \\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B (x_A + x_B)\} \\ &= nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B\}\end{aligned}$$

como se requiere en la ecuación 5.31. Nótese además que los coeficientes de actividad se comportan correctamente para soluciones diluidas: $\gamma_A \to 1$ a medida que $x_B \to 0$ y $\gamma_B \to 1$ a medida que $x_A \to 0$.

Aquí podemos utilizar las ecuaciones de Margules para escribir la actividad de A como

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\beta x_B^2} = x_A e^{\beta(1-x_A)^2} \qquad (5.58)$$

con una expresión similar para a_B. Como la actividad de A es el cociente entre la presión de vapor de A en la solución y la presión de vapor de A puro (ecuación 5.43), podemos escribir

$$p_A = \{x_A e^{\beta(1-x_A)^2}\} p_A^* \qquad (5.59)$$

Esta función se representa en la figura 5.32. Vemos que $\beta = 0$, que corresponde a una solución ideal, se representa con una línea recta, de acuerdo con la ley de Raoult (de hecho, cuando $\beta = 0$, la ecuación 5.59 se convierte en $p_A = x_A p_A^*$, que es la ley de Raoult). Los valores positivos de β (mezcla endotérmica, interacciones soluto-solvente desfavorables) dan origen a presiones de vapor mayores que la ideal. Los valores negativos de β (mezcla exotérmica, interacciones soluto-solvente favorables) dan origen a una presión de vapor menor. La representación se vuelve más lineal y coincide con la línea de la ley de Raoult a medida que $x_A \to 1$ y la función exponencial de la ecuación 5.59 se aproxima a 1. Cuando $x_A \ll 1$, la ecuación 5.59 se aproxima a

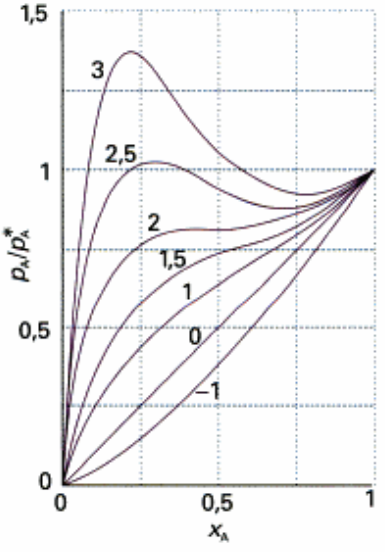


Fig. 5.32 Presión de vapor de una solución en base al modelo según el cual la entalpía de exceso es proporcional a $\beta x_A x_B$. Una solución ideal corresponde a $\beta = 0$ y se representa con una línea recta, de acuerdo a la ley de Raoult. Los valores positivos de β dan presiones de vapor mayores que la ideal. Los valores negativos de β dan una presión de vapor menor.

Exploración Represente p_A/p_A^* en función de x_A con $\beta = 2{,}5$ utilizando la ecuación 5.24 y luego la ecuación 5.59. ¿Por encima de qué valor de x_A difieren en más de un 10% los valores de p_A/p_A^* dados por estas ecuaciones?

Material protegido por derechos de autor

$$p_A = x_A e^{\beta} p_A^\star \tag{5.60}$$

Esta expresión toma la forma de la ley de Henry cuando identificamos K con $e^{\beta} p_A^\star$, que es distinta para cada sistema de soluto-solvente.

5.9 Actividades de los iones en solución

Las interacciones entre iones son tan fuertes que la aproximación al reemplazar la actividad por molalidad es válida sólo en soluciones muy diluidas (con una concentración total de iones menor a 10^{-3} mol kg^{-1}) y en trabajos precisos se debe utilizar la actividad. Por lo tanto, debemos prestar especial atención a la actividad de los iones en la solución, en especial al comenzar a estudiar los fenómenos electroquímicos.

(a) Coeficientes de actividad medio

Si el potencial químico de un catión monovalente M^+ se indica como μ_+ y el de un anión monovalente X^- se indica como μ_-, la energía de Gibbs molar total de los iones en una solución eléctricamente neutra es la suma de estas cantidades molares parciales. La energía de Gibbs molar de una solución *ideal* es

$$G_m^{ideal} = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} \tag{5.61}^\circ$$

Sin embargo, para una solución *real* de M^+ y X^- de igual molalidad,

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_m^{ideal} + RT \ln \gamma_+\gamma_- \tag{5.62}$$

En el último término se contemplan todas las desviaciones del comportamiento ideal.

No existe un modo experimental de separar el producto $\gamma_+\gamma_-$ en las contribuciones de los cationes y los aniones. La mejor forma de hacerlo es asignar la responsabilidad de la desviación del comportamiento ideal a ambos tipos de iones por igual. Por lo tanto, para un electrolito 1:1 introducimos el **coeficiente de actividad medio** como la media geométrica de los coeficientes individuales:

$$\gamma_\pm = (\gamma_+\gamma_-)^{1/2} \tag{5.63}$$

y expresamos los potenciales químicos individuales de los iones como

$$\mu_+ = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_\pm \qquad \mu_- = \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_\pm \tag{5.64}$$

La suma de estos dos potenciales químicos es la misma que en la ecuación 5.62, pero la desviación del comportamiento ideal se comparte en partes iguales.

Podemos generalizar este enfoque al caso de un compuesto M_pX_q que se disuelve y da una solución de p cationes y q aniones por cada unidad de fórmula. La energía de Gibbs molar de los iones es la suma de sus energías de Gibbs molares parciales:

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{ideal} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \tag{5.65}$$

Si introducimos el coeficiente de actividad medio

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s} \qquad s = p + q \tag{5.66}$$

y escribimos el potencial químico de cada ión como

$$\mu_i = \mu_i^{ideal} + RT \ln \gamma_\pm \tag{5.67}$$

obtenemos la misma expresión que en la ecuación 5.62 para G_m al escribir

$$G = p\mu_+ + q\mu_- \tag{5.68}$$

Sin embargo, ahora ambos tipos de iones comparten en igual medida la responsabilidad de la desviación del comportamiento ideal.

(b) Ley límite de Debye-Hückel

El amplio rango y la fuerza de las interacciones de Coulomb entre iones significa que es posible que sean la principal causa de la desviación del comportamiento ideal en soluciones de iones y que predominen, con respecto al resto de las contribuciones, en la

Comentario 5.3

La media geométrica de x^p y y^q es $(x^p y^q)^{1/(p+q)}$. Por ejemplo, la media geométrica de x^2 y y^{-3} es $(x^2y^{-3})^{-1}$.

Copyrighted material

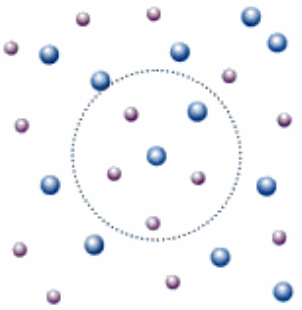


Fig. 5.33 La teoría de Debye-Hückel sugiere la tendencia de los aniones a encontrarse alrededor de los cationes, y de los cationes de encontrarse alrededor de los aniones (en el círculo se muestra una de estas regiones de agrupamiento local). Los iones se encuentran en constante movimiento, y el diagrama representa una fotografía de este movimiento. Las soluciones para las que se aplica la teoría están mucho menos concentradas que la de esta figura.

desviación. Este predominio es la base de la **teoría de Debye-Hückel** de las soluciones iónicas, ideada por Peter Debye y Erich Hückel en 1923. Daremos aquí una explicación cualitativa de la teoría y de sus principales conclusiones. En *Información adicional 5.1* se describe el cálculo en sí, que es un ejemplo de cómo se puede formular un problema que parece intratable y resolverlo a través de un razonamiento físico.

Los iones de cargas opuestas se atraen entre sí. Por esto es más probable que los aniones se encuentren cerca de los cationes en una solución, y a la inversa (Fig. 5.33). La solución es eléctricamente neutra, pero cerca de cada ión hay un exceso de iones de carga opuesta. Promediando en el tiempo, cerca de un ión hay mayor probabilidad de encontrar iones de carga opuesta. Esta nube esférica, resultado del promedio en el tiempo alrededor de un ión central, en la que el número de iones de carga opuesta es superior al número de iones de la misma carga que el ión central, tiene una carga neta de igual magnitud pero de signo opuesto al ión central, y se denomina **atmósfera iónica**. La energía, y por lo tanto el potencial químico, de un ión central dado disminuye como consecuencia de sus interacciones electrostáticas con su atmósfera iónica. Esta disminución de energía se expresa como la diferencia entre la energía de Gibbs molar G_m y el valor ideal $G_{ideal\,m}$ del soluto, y por lo tanto se puede identificar con $RT \ln \gamma_\pm$. La estabilización de un ión por su interacción con su atmósfera iónica explica en parte por qué se utilizan soluciones diluidas en química, en las que la estabilización es menos importante, para lograr la precipitación de iones de soluciones de electrolitos.

De este modelo resulta que, a concentraciones muy bajas, el coeficiente de actividad se puede calcular a partir de la **ley límite de Debye-Hückel**

$$\log \gamma_\pm = -|z_+ z_-| A I^{1/2} \tag{5.69}$$

en donde A = 0,509 para una solución acuosa a 25°C e I es la **fuerza iónica** adimensional de la solución:

$$I = \tfrac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i/b^\ominus) \tag{5.70}$$

En esta expresión, z_i es el número de carga del ión i (positivo para los cationes y negativo para los aniones) y b_i es su molalidad. Como veremos luego, al estudiar soluciones iónicas casi siempre aparece la fuerza iónica. La suma se extiende a todos los iones presentes en la solución. Para soluciones formadas por dos tipos de iones a molalidades b_+ y b_-,

$$I = \tfrac{1}{2}(b_+ z_+^2 + b_- z_-^2)/b^\ominus \tag{5.71}$$

La fuerza iónica enfatiza las cargas iónicas, pues el número de cargas aparece elevado al cuadrado. En el cuadro 5.4 se resume la relación entre la fuerza iónica y la molalidad de un modo fácil de utilizar.

Cuadro 5.4 Fuerza iónica y molalidad, $I = kb/b^\ominus$

k	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

Por ejemplo, la fuerza iónica de una solución de M_2X_3 de molalidad b, que forma iones M^{3+} y X^{2-} en solución, es de $15b/b^\ominus$.

Ejemplo 5.4 *Uso de la ley límite de Debye-Hückel*

El coeficiente de actividad medio de KCl(ac) $5{,}0 \times 10^{-3}$ mol kg^{-1} a 25°C se calcula de la siguiente manera

$$I = \tfrac{1}{2}(b_+ + b_-)/b^\ominus = b/b^\ominus$$

en donde b es la molalidad de la solución (y $b_+ = b_- = b$). Luego, de la ecuación 5.69,

$$\log \gamma_\pm = -0{,}509 \times (5{,}0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0{,}036$$

Por lo tanto, $\gamma_\pm = 0{,}92$. El valor experimental es 0,927.

Autoevaluación 5.8 Calcule la fuerza iónica y el coeficiente de actividad medio de $CaCl_2$(aq) 1,00 mmol kg^{-1} a 25°C. [3,00 mmol kg^{-1}, 0,880]

Material protegido por derechos de autor

El término "ley límite" se aplica a la ecuación 5.69 pues las soluciones iónicas de molalidad moderada pueden tener coeficientes de actividad diferentes de los valores dados por esta expresión, aunque es esperable que todas las soluciones se ajusten a medida que $b \to 0$. En el cuadro 5.5 se enumeran algunos valores experimentales de coeficientes de actividad para sales de distintos tipos de valencia. En la figura 5.34 se representan algunos de estos valores en función de $I^{1/2}$, y los compara con las rectas teóricas que se calculan a partir de la ecuación 5.69. A molalidades muy pequeñas (menos de 1 mmol kg^{-1}, según el tipo de carga) el resultado es asombroso, y es prueba convincente en favor del modelo. Sin embargo, para molalidades mayores los valores se alejan de las curvas teóricas. Esto demuestra que las aproximaciones son válidas únicamente para concentraciones muy bajas.

Cuadro sinóptico 5.5* Coeficientes de actividad promedio en agua a 298 K

$b/b^\ominus$*	KCl	$CaCl_2$
0,001	0,966	0,888
0,01	0,902	0,732
0,1	0,770	0,524
1,0	0,607	0,725

* Para más valores, véase la *Sección de datos*.

(c) Ley de Debye-Hückel extendida

Cuando la fuerza iónica de la solución es demasiado alta como para que se cumpla la ley límite, el coeficiente de actividad se puede estimar a partir de la **ley de Debye-Hückel extendida**:

$$\log \gamma_\pm = -\frac{A\,|z_+z_-|\,I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + CI \qquad (5.72)$$

en donde B y C son constantes adimensionales. Si bien B puede interpretarse como una medida de la proximidad de acercamiento de los iones, es mejor considerarlo como un parámetro empírico ajustable (al igual que C). En la figura 5.35 se muestra

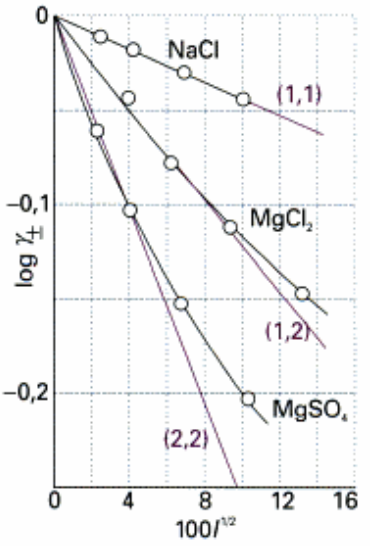


Fig. 5.34 Prueba experimental de la ley límite de Debye-Hückel. Si bien existe una desviación marcada para fuerzas iónicas moderadas, las pendientes límite cuando $I \to 0$ coinciden con la teoría, de modo que se puede utilizar la ley para extrapolar los datos a molalidades muy bajas.

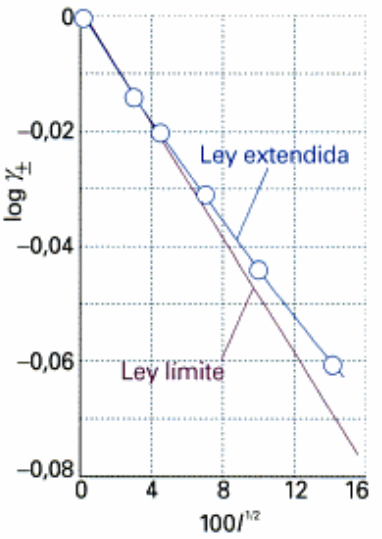


Fig. 5.35 La ley de Debye-Hückel extendida coincide con los valores experimentales en un amplio intervalo de molalidades (como vemos aquí para un electrolito 1:1), pero no en molalidades más altas.

Exploración Considere la representación de log $\gamma_\pm$ en función de $I^{1/2}$ con $B = 1{,}50$ y $C = 0$ como representación de los datos experimentales para un electrolito 1:1. ¿En qué rango de fuerza iónica la aplicación de la ley límite conduce a un error en el valor del coeficiente de actividad de menos del 10 por ciento del valor que predice la ley extendida?

Material protegido por derechos de autor

una curva trazada de esta manera. Es claro que la ecuación 5.72 se refiere a coeficientes de actividad en un rango moderado de soluciones diluidas (hasta 0,1 mol kg^{-1}); sin embargo, en valores cercanos a 1 mol kg^{-1} no puede aplicarse.

Las teorías actuales de coeficientes de actividad para solutos iónicos son indirectas. Según éstas, el coeficiente de actividad del solvente depende de la concentración del soluto, y utilizan la ecuación de Gibbs-Duhem (ecuación 5.12) para estimar el coeficiente de actividad del soluto. Los resultados son bastante confiables para soluciones con molalidades mayores a 0,1 mol kg^{-1} y son útiles para el estudio de soluciones de sales, como el agua de mar.

Listado de conceptos clave

- ☐ 1. El volumen molar parcial es el cambio de volumen por mol de A que se agrega a un gran volumen de la mezcla: $V_J = (\partial V/\partial n_J)_{p,T,n'}$. El volumen total de una mezcla es $V = n_A V_A + n_B V_B$.
- ☐ 2. El potencial químico se puede definir en términos de la energía de Gibbs molar parcial, $\mu_J = (\partial G/\partial n_J)_{p,T,n'}$. La energía de Gibbs total de una mezcla es $G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$.
- ☐ 3. La ecuación fundamental de la termodinámica química relaciona el cambio de energía de Gibbs con el cambio de presión, temperatura y composición: $dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots$.
- ☐ 4. La ecuación de Gibbs-Duhem es $\sum_J n_J d\mu_J = 0$.
- ☐ 5. El potencial químico de un gas ideal es $\mu = \mu^\circ + RT\ln(p/p^\circ)$, en donde μ° es el potencial químico estándar, el potencial químico del gas puro a 1 bar.
- ☐ 6. La energía de Gibbs de mezcla de dos gases ideales es $\Delta_{mezcla}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.
- ☐ 7. La entropía de mezcla de dos gases ideales es $\Delta_{mezcla}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.
- ☐ 8. La entalpía de mezcla es $\Delta_{mezcla}H = 0$ para gases ideales.
- ☐ 9. Una solución ideal es una solución en la cual todos sus componentes cumplen la ley de Raoult ($p_A = x_A p_A^*$) para cualquier composición.
- ☐ 10. El potencial químico de un componente de una solución ideal es $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A$.
- ☐ 11. Una solución diluida ideal es una solución en la cual el soluto cumple la ley de Henry ($p_B = x_B K_B^*$) y el solvente cumple la ley de Raoult.
- ☐ 12. La energía de Gibbs de mezcla de dos líquidos que forman una solución ideal es $\Delta_{mezcla}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.
- ☐ 13. La entropía de mezcla de dos líquidos que forman una solución ideal es $\Delta_{mezcla}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.
- ☐ 14. Una función de exceso (X^E) es la diferencia entre la función termodinámica observada para la solución y la función para una solución ideal.
- ☐ 15. Una solución regular es una solución en la cual $H^E \neq 0$ pero $S^E = 0$.
- ☐ 16. Una propiedad coligativa es una propiedad que depende sólo del número de partículas de soluto presentes, y no de su identidad.
- ☐ 17. La elevación del punto de ebullición es $\Delta T = K_e b$, en donde K_e es la constante ebulloscópica. La disminución del punto de congelamiento es $\Delta T = K_c b$, en donde K_c es la constante crioscópica.
- ☐ 18. Ósmosis es el pasaje espontáneo de un solvente puro hacia una solución separada de éste por una membrana semipermeable, es decir, una membrana permeable al solvente pero no al soluto.
- ☐ 19. La presión osmótica es la presión que se debe aplicar a la solución para detener el pasaje del solvente.
- ☐ 20. La ecuación de van't Hoff para la presión osmótica es $\Pi = [B]RT$.
- ☐ 21. La actividad se define como $a_A = p_A/p_A^*$.
- ☐ 22. La relación entre la actividad del solvente y su potencial químico es $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln a_A$. La actividad se puede expresar en términos del coeficiente de actividad $\gamma_A = a_A/x_A$.
- ☐ 23. El potencial químico de un soluto en una solución diluida ideal se expresa como $\mu_B = \mu_B^\circ + RT\ln a_B$. La actividad se puede expresar en términos del coeficiente de actividad $\gamma_B = a_B/x_B$.
- ☐ 24. El estado biológico estándar (pH = 7) está relacionado con el estado termodinámico estándar $\mu_{H^+}^\oplus = \mu_{H^+}^\circ - 7RT\ln 10$.
- ☐ 25. El coeficiente de actividad medio es la media geométrica de los coeficientes individuales: $\gamma_\pm = (\gamma_+^p\gamma_-^q)^{1/(p+q)}$.
- ☐ 26. La teoría de Debye-Hückel sobre los coeficientes de actividad de las soluciones de electrolitos asume que las interacciones de Coulomb entre iones son predominantes; una idea clave de la teoría es la atmósfera iónica.
- ☐ 27. La ley límite de Debye-Hückel es $\log\gamma_\pm = -|z_+z_-|AI^{1/2}$ en donde I es la fuerza iónica, $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2(b_i/b^\circ)$.
- ☐ 28. La ley de Debye-Hückel extendida es $\ln\gamma_\pm = -|z_+z_-|AI^{1/2}/(1 + BI^{1/2}) + CI$.

Material protegido por derechos de autor

Lecturas recomendadas

Artículos y textos[6]

B. Freeman, Osmosis. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **13**, 59. VCH, New York (1995).

J.N. Murrell and A.D. Jenkins, *Properties of liquids and solutions*. Wiley–Interscience, New York (1994).

J.S. Rowlinson and F.L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths, London (1982).

S. Sattar, Thermodynamics of mixing real gases. *J. Chem. Educ.* **77**, 1361 (2000).

Fuentes de datos e información

M.R.J. Dack, Solutions and solubilities. In *Techniques of chemistry* (ed. A. Weissberger and B.W. Rossiter), **8**. Wiley, New York (1975).

R.C. Weast (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, Vol. 81. CRC Press, Boca Raton (2004).

Información adicional

Información adicional 5.1 *Teoría de las soluciones iónicas de Debye-Hückel*

Imaginemos una solución en la cual todos los iones tienen sus posiciones reales, pero las interacciones de Coulomb han sido eliminadas. La diferencia de la energía de Gibbs molar entre la solución ideal y la solución real es igual a w_e, el trabajo eléctrico debido a la carga del sistema en este arreglo. Para una sal M_pX_q, escribimos

$$\begin{aligned} w_e &= \overbrace{(p\mu_+ + q\mu_-)}^{G_m} - \overbrace{(p\mu_+^{\text{ideal}} + q\mu_-^{\text{ideal}})}^{G_m^{\text{ideal}}} \\ &= p(\mu_+ - \mu_+^{\text{ideal}}) + q(\mu_- - \mu_-^{\text{ideal}}) \end{aligned}$$

De la ecuación 5.64 obtenemos

$$\mu_+ - \mu_+^{\text{ideal}} = \mu_- - \mu_-^{\text{ideal}} = RT \ln \gamma_\pm$$

De aquí

$$\ln \gamma_\pm = \frac{w_e}{sRT} \qquad s = p + q \tag{5.73}$$

Esta ecuación nos dice que debemos encontrar primero la distribución final de los iones y luego el trabajo de cargarlos en esa distribución.

El potencial de Coulomb a una distancia r de un ión aislado de carga $z_i e$ en un medio de permitividad ε es

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \qquad Z_i = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon} \tag{5.74}$$

La atmósfera iónica produce una disminución del potencial con la distancia en forma más marcada que lo indicado en esta expresión. Este apantallamiento es un problema familiar en electrostática, y su efecto se tiene en cuenta reemplazando el potencial de Coulomb por el **potencial de Coulomb apantallado**. La expresión es

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} e^{-r/r_D} \tag{5.75}$$

en donde r_D es la **longitud de Debye**. Si r_D es grande, el potencial apantallado es casi el mismo que el potencial no apantallado. Si es pequeña, el potencial apantallado es mucho menor que el potencial no apantallado, incluso para distancias cortas (Fig. 5.36).

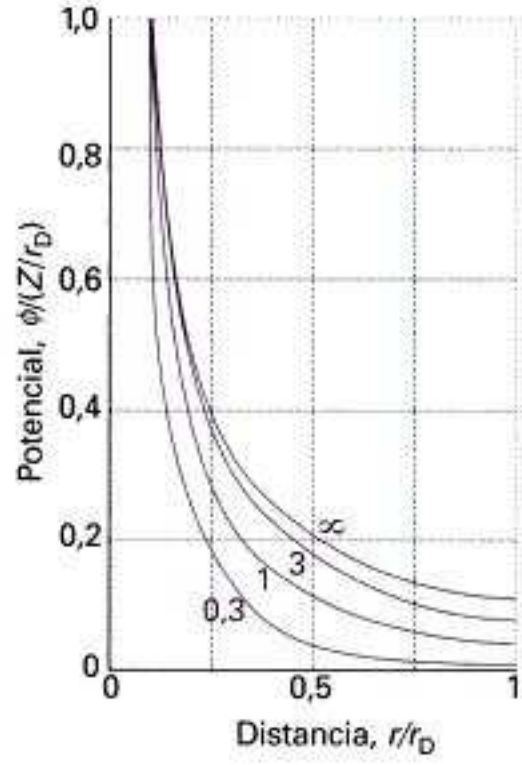


Fig. 5.36 Variación del potencial de Coulomb apantallado con la distancia para distintos valores de longitud de Debye, r_D/a. Cuanto menor es la longitud de Debye, más marcado es el descenso del potencial a cero. En cada caso, a es una unidad de longitud arbitraria.

Exploración Escriba una expresión para la diferencia entre el potencial de Coulomb apantallado y no apantallado evaluados en r_D. Represente luego esta expresión en función de r_D y dé una interpretación física para la forma del gráfico.

[6] En *Lecturas recomendadas* en el capítulo 2 se indican otros textos sobre termodinámica química.

Copyrighted material

Para calcular r_D debemos conocer cómo varía la **densidad de carga**, ρ_i, de la atmósfera iónica (la carga en una pequeña región dividida por el volumen de la región) con la distancia que la separa del ión. Este paso nos lleva a otro resultado estándar de la electrostática, en el cual la densidad de carga y el potencial se relacionan en la **ecuación de Poisson** (véase *Apéndice 3*):

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{5.76}$$

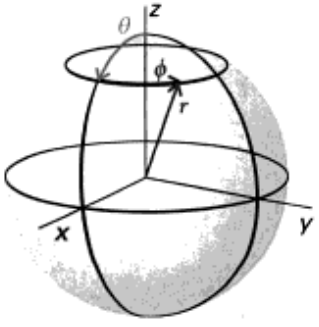
en donde $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$ se denomina el laplaciano. Dado que consideramos solo una atmósfera iónica esférica, podemos utilizar una forma simplificada de esta ecuación en la cual la densidad de carga varía sólo con la distancia al ión central:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi_i}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\rho_i}{\varepsilon}$$

Comentario 5.4

En sistemas con simetría esférica, es preferible trabajar con coordenadas polares esféricas r, θ, y ϕ (véase la ilustración): $x = r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi$, $y = r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi$, y $z = r\cos\theta$. En coordenadas polares esféricas el laplaciano es

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$



Cuando una función depende solo de r, las derivadas en el segundo y tercer término se anulan y el laplaciano toma la forma de

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)$$

Sustituyendo la expresión para el potencial apantallado, ecuación 5.75, obtenemos

$$r_D^2 = -\frac{\varepsilon\phi_i}{\rho_i} \tag{5.77}$$

Para resolver esta ecuación debemos relacionar ρ_i y ϕ_i.

Para el siguiente paso tomamos en cuenta que la energía de un ión depende de su cercanía al ión central y utilizamos luego la distribución de Boltzmann (véase Sección 16.1) para hallar la probabilidad de que un ión se encuentre a distintas distancias. La energía de un ión de carga $z_j e$ a una distancia a la que experimenta el potencial ϕ_i del ión central i en relación a su energía cuando se encuentra alejado de la masa de la solución, es el producto de su carga por el potencial:

$$E = z_j e\phi_i$$

Por lo tanto, de acuerdo con la distribución de Boltzmann, la relación de la concentración molar, c_j, de iones a una distancia r y la concentración molar en la solución, c_j°, en donde la energía es cero, es:

$$\frac{c_j}{c_j^\circ} = \mathrm{e}^{-E/kT}$$

La densidad de carga, ρ_i, a una distancia r del ión i es el producto de la concentración molar de cada tipo de ión por la carga por mol de iones, $z_i e N_A$. La cantidad eN_A, valor de la carga por mol de electrones, es la constante de Faraday, $F = 96{,}48$ kC mol^{-1}. Luego

$$\rho_i = c_+ z_+ F + c_- z_- F = c_+^\circ z_+ F\mathrm{e}^{-z_+ e\phi_i/kT} + c_-^\circ z_- F\mathrm{e}^{-z_- e\phi_i/kT} \tag{5.78}$$

Es conveniente simplificar la expresión para evitar los términos exponenciales incómodos. Como la energía de interacción electrostática promedio es pequeña comparada con kT, podemos escribir la ecuación 5.78 como

$$\rho_i = c_+^\circ z_+ F\left(1 - \frac{z_+ e\phi_i}{kT} + \cdots\right) + c_-^\circ z_- F\left(1 - \frac{z_- e\phi_i}{kT} + \cdots\right)$$
$$= (c_+^\circ z_+ + c_-^\circ z_-)F - (c_+^\circ z_+^2 + c_-^\circ z_-^2)F\frac{e\phi_i}{kT} + \cdots$$

Comentario 5.5

El desarrollo de una función exponencial utilizado aquí es $\mathrm{e}^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 - \cdots$. Si $x \ll 1$, entonces $\mathrm{e}^{-x} \approx 1 - x$.

Si reemplazamos e por F/N_A y $N_A k$ por R obtenemos la siguiente expresión:

$$\rho_i = (c_+^\circ z_+ + c_-^\circ z_-)F - (c_+^\circ z_+^2 + c_-^\circ z_-^2)\frac{F^2\phi_i}{RT} + \cdots \tag{5.79}$$

El primer término en la expansión es cero, porque es la densidad de carga en la masa de la solución uniforme, y la solución es eléctricamente neutra. Asumimos que los términos no escritos son demasiado pequeños para ser significativos. El término restante se puede expresar en función de la fuerza iónica, ecuación 5.70, dado que en las soluciones diluidas acuosas que consideramos hay poca diferencia entre molalidad y concentración molar, y $c \approx b\rho$, en donde ρ es la densidad en masa del solvente

$$c_+^\circ z_+^2 + c_-^\circ z_-^2 = (b_+^\circ z_+^2 + b_-^\circ z_-^2)\rho = 2Ib^\circ\rho$$

Con estas aproximaciones, la ecuación 5.78 se convierte en

$$\rho_i = -\frac{2\rho F^2 Ib^\circ\phi_i}{RT}$$

Podemos resolver ahora la ecuación 5.77 para r_D:

$$r_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2 Ib^\circ}\right)^{1/2} \tag{5.80}$$

Para calcular el coeficiente de actividad debemos encontrar el trabajo eléctrico para la carga del ión central rodeado por su atmósfera. Para ello debemos conocer el potencial en el ión debido a su atmósfera, ϕ_{atmos}. Este potencial es la diferencia entre el potencial total, expresado en la ecuación 5.57, y el potencial debido al ión central mismo:

$$\phi_{\text{atmos}} = \phi - \phi_{\text{ión central}} = Z_i\left(\frac{\mathrm{e}^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r}\right)$$

El potencial en el ión central (en $r = 0$) se obtiene calculando el límite de esta expresión cuando $r \to 0$, y es

$$\phi_{\text{atmos}}(0) = \frac{Z_i}{r_D}$$

Material protegido por derechos de autor

Esta expresión nos muestra que el potencial de la atmósfera iónica equivale al potencial de una única carga de igual magnitud pero de signo opuesto al del ión central ubicada a una distancia r_D del ión. Si la carga del ión central fuera q en lugar de $z_i e$, el potencial debido a su atmósfera sería

$$\phi_{atmos}(0) = -\frac{q}{4\pi\varepsilon r_D}$$

El trabajo de agregar una carga dq a una región con potencial eléctrico de $\phi_{atmos}(0)$ es

$$dw_e = \phi_{atmos}(0)dq$$

Por lo tanto, el trabajo molar total de carga de los iones es

$$w_e = N_A \int_0^{z_i e} \phi_{atmos}(0)\, dq = -\frac{N_A}{4\pi\varepsilon r_D}\int_0^{z_i e} q\, dq$$

$$= -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\varepsilon N_A r_D}$$

en el último paso utilizamos $F = N_A e$. De la ecuación 5.73 se deduce que el coeficiente de actividad medio de los iones es

$$\ln \gamma_\pm = \frac{pw_{e,+} + qw_{e,-}}{sRT} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)F^2}{8\pi\varepsilon s N_A RTr_D}$$

Sin embargo, en la neutralidad $pz_+ + qz_- = 0$; por lo tanto

Comentario 5.6

Para este paso multiplicamos $pz_+ + qz_- = 0$ y por p por separado: sumamos ambas expresiones y redistribuimos el resultado utilizando $p + q = s$ y $z_+z_- = -|z_+z_-|$.

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{|z_+z_-|F^2}{8\pi\varepsilon N_A RTr_D}$$

Reemplazando r_D por su expresión en la ecuación 5.80, obtenemos

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{|z_+z_-|F^2}{8\pi\varepsilon N_A RT}\left(\frac{2\rho F^2 I b^\circ}{\varepsilon RT}\right)^{1/2}$$

$$= -|z_+z_-|\left\{\frac{F^3}{4\pi N_A}\left(\frac{\rho b^\circ}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2}\right\} I^{1/2}$$

en donde agrupamos los términos de modo que la expresión comience a tomar la forma de la ecuación 5.69. Si convertimos a logaritmos comunes (utilizando $\ln x = \ln 10 \times \log x$), obtenemos

$$\log \gamma_\pm = -|z_+z_-|\left\{\frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{\rho b^\circ}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2}\right\} I^{1/2}$$

que es la ecuación 5.69 ($\log \gamma_\pm = -|z_+z_-|AI^{1/2}$) con

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{\rho b^\circ}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2} \qquad (5.81)$$

Preguntas para el análisis

5.1 Enuncie y explique el criterio termodinámico de equilibrio solución-vapor.

5.2 ¿Cómo se modifica la ley de Raoult para la descripción de la presión de vapor de soluciones reales?

5.3 Explique cómo se utilizan las propiedades coligativas para determinar la masa molar.

5.4 Explique el origen de las propiedades coligativas.

5.5 ¿Qué significa solución regular?

5.6 Describa las características generales de la teoría de Debye-Hückel para soluciones de electrolitos.

Ejercicios

5.1(a) En una mezcla con fracción molar de $CHCl_3$ de 0,4693, los volúmenes molares parciales de acetona (propanona) y cloroformo (triclorometano) son 74,166 cm^3 mol^{-1} y 80,235 cm^3 mol^{-1}, respectivamente. ¿Cuál es el volumen de una solución de 1,000 kg de masa?

5.1(b) En una mezcla de dos líquidos A y B, en la que la fracción molar de A es 0,3713, los volúmenes parciales son 188,2 cm^3 mol^{-1} y 176,14 cm^3 mol^{-1}, respectivamente. Las masas molares de A y B son 241,1 g mol^{-1} y 198,2 g mol^{-1}. ¿Cuál es el volumen de una solución de 1,000 kg de masa?

5.2(a) A 25°C, la densidad de una solución de etanol y agua al 50 por ciento en masa es de 0,914 g cm^{-3}. Si el volumen molar parcial de agua en la solución es 17,4 cm^3 mol^{-1}, calcule el volumen molar parcial de etanol.

5.2(b) A 20°C, la densidad de una solución de agua y etanol al 20 por ciento en masa es de 968,7 kg m^{-3}. Si el volumen molar parcial de etanol en la solución es de 52,2 cm^3 mol^{-1}, calcule el volumen molar parcial del agua.

5.3(a) A 300 K, las presiones de vapor parciales del HCl (es decir, la presión parcial del HCl en estado gaseoso) en $GeCl_4$ líquido son las siguientes:

x_{HCl}	0,005	0,012	0,019
p_{HCl}/kPa	32,0	76,9	121,8

Demuestre que la solución cumple la ley de Henry en este rango de fracción molar y calcule la constante de Henry a 300 K.

5.3(b) A 310 K las presiones parciales de vapor de una sustancia B disuelta en un líquido A son las siguientes:

x_B	0,010	0,015	0,020
p_B/kPa	82,0	122,0	166,1

Demuestre que la solución cumple la ley de Henry n este rango de fracción molar y calcule la constante de Henry a 310 K.

Material protegido por derechos de autor

5.4(a) Prediga la presión parcial de vapor del HCl por sobre la de su solución en tetracloruro de germanio líquido con una molalidad de 0,10 mol kg^{-1}. Utilice los datos del ejercicio 5.3a.

5.4(b) Prediga la presión parcial de vapor del componente B por sobre la de su solución en A del ejercicio 5.3b cuando la molalidad de B es 0,25 mol kg^{-1}. La masa molar de A es 74,1 g mol^{-1}.

5.5(a) La presión de vapor del benceno es de 53.3 kPa a 60,6°C, pero disminuye a 51,5 kPa al disolver 19,0 g de un compuesto inorgánico no volátil en 500 g de benceno. Calcule la masa molar del compuesto.

5.5(b) La presión de vapor de 2-propanol es 50,00 kPa a 338,8°C, pero desciende a 49,62 kPa al disolver 8,69 g de un compuesto orgánico no volátil en 250 g de 2-propanol. Calcule la masa molar del compuesto.

5.6(a) Al agregar 100 g de un compuesto a 750 g de CCl_4, el punto de congelamiento del solvente disminuye en 10,5 K. Calcule la masa molar del compuesto.

5.6(b) Al agregar 5,00 g de un compuesto a 250 g de naftaleno, el punto de congelamiento del solvente disminuye en 0,780 K. Calcule la masa molar del compuesto.

5.7(a) La presión osmótica de una solución acuosa a 300 K es 120 kPa. Calcule el punto de congelamiento de la solución.

5.7(b) La presión osmótica de una solución acuosa a 288 K es 99,0 kPa. Calcule el punto de congelamiento de la solución.

5.8(a) Un recipiente de 5,0 dm^3 está dividido en dos compartimentos de igual tamaño. En el compartimento de la izquierda hay nitrógeno a 1,0 atm y a 25°C; en el de la derecha hay hidrógeno a la misma temperatura y presión. Calcule la entropía y la energía de Gibbs de mezcla al retirar la separación. Asuma que se trata de gases ideales.

5.8(b) Un recipiente de 250 cm^3 está dividido en dos compartimentos de igual tamaño. En el compartimento de la izquierda hay argón a 100 kPa y 0°C; en el de la derecha hay neón a la misma temperatura y presión. Calcule la entropía y la energía de Gibbs de mezcla al retirar la separación. Asuma que se trata de gases ideales.

5.9(a) El aire es una mezcla, cuya composición se indica en la sección *Autoevaluación 1.4*. Calcule la entropía de mezcla en caso de estar formada por gases puros (e ideales).

5.9(b) Calcule la energía de Gibbs, la entropía y la entalpía de mezcla de 1,00 mol de C_6H_{14} (hexano) con 1,00 mol de C_7H_{16} (heptano) a 298 K; asuma que se trata de una solución ideal.

5.10(a) ¿Qué proporciones de hexano y heptano se deben mezclar (a) por fracción molar, (b) por masa, para alcanzar la mayor entropía de mezcla?

5.10(b) ¿Qué proporciones de benceno y de metilbenceno se deben mezclar (a) por fracción molar, (b) por masa, para alcanzar la mayor entropía de mezcla?

5.11(a) Utilice la ley de Henry y los datos del cuadro 5.1 para calcular la solubilidad (como molalidad) del CO_2 en agua a 25°C cuando su presión parcial es (a) 0,10 atm, (b) 1,00 atm.

5.11(b) Las fracciones molares aproximadas de N_2 y de O_2 en el aire a nivel del mar son 0,78 y 0,21. Calcule las molalidades de la solución formada en un frasco de agua abierto a 25°C.

5.12(a) Una planta de gasificación de agua de uso doméstico funciona suministrando dióxido de carbono a 5,0 atm. Estime la concentración molar del agua gasificada que se produce.

5.12(b) Después de algunas semanas de uso, la presión en la planta de gasificación de agua mencionada en el ejercicio anterior descendió a 2,0 atm. Estime la concentración molar del agua gasificada que se produce en esta etapa.

5.13(a) La entalpía de fusión del antraceno es 28,8 kJ mol^{-1} y su punto de fusión es de 217°C. Calcule su solubilidad ideal en benceno a 25°C.

5.13(b) Prediga la solubilidad ideal del plomo en bismuto a 280°C dado su punto de fusión de 327°C y su entalpía de fusión de 5,2 kJ mol^{-1}.

5.14(a) Se midieron las presiones osmóticas de soluciones de poliestireno en tolueno a 25°C y se expresaron en términos de la altura del solvente de densidad 1,004 g cm^{-3}.

c/(g dm^{-3})	2,042	6,613	9,521	12,602
h/cm	0,592	1,910	2,750	3,600

Calcule la masa molar del polímero.

5.14(b) Se determinó la masa molar de una enzima disolviéndola en agua, midiendo la presión osmótica a 20°C y extrapolando los datos a concentración cero. Se obtuvieron los siguientes resultados:

c/(mg cm^{-3})	3,221	4,618	5,112	6,722
h/cm	5,746	8,238	9,119	11,990

Calcule la masa molar de la enzima.

5.15(a) Las sustancias A y B son líquidos volátiles con $p_A^* = 300$ Torr, $p_B^* = 250$ Torr, y $K_B = 200$ Torr (concentración expresada en fracción molar). Para $x_A = 0{,}9$, $b_B = 2{,}22$ mol kg^{-1}, $p_A = 250$ Torr, y $p_B = 25$ Torr, calcule las actividades y los coeficientes de actividad de A y B. Utilice la fracción molar, basándose en la ley de Raoult para A y en la ley de Henry (fracciones molares y molalidades) para B.

5.15(b) Dado $p^*(H_2O) = 0{,}02308$ atm y $p(H_2O) = 0{,}02239$ atm para una solución en la cual se disuelven 0,122 kg de un soluto no volátil ($M = 241$ g mol^{-1}) en 0,920 kg de agua a 293 K, calcule la actividad y el coeficiente de actividad del agua en la solución.

5.16(a) Una solución diluida de bromo en tetracloruro de carbono se comporta como una solución diluida ideal. La presión de vapor del CCl_4 puro es de 33,85 Torr a 298 K. La constante de Henry cuando se expresa la concentración de Br_2 como fracción molar es 122,36 Torr. Calcule la presión de vapor de cada componente, la presión total y la composición de la fase gaseosa cuando la fracción molar de Br_2 es 0,050, asumiendo que a esta concentración se cumplen las condiciones de solución ideal.

5.16(b) El benceno y el tolueno forman soluciones casi ideales. El punto de ebullición del benceno puro es de 80,1°C. Calcule el potencial químico del benceno en relación al del benceno puro cuando $x_{benceno} = 0{,}30$ en ese punto de ebullición. Si el coeficiente de actividad del benceno en esta solución fuera 0,93 y no 1,00, ¿cuál sería su presión de vapor?

5.17(a) Al medir el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa de una solución de acetona (A) y metanol (M) a 57,2°C y a 1,00 atm, se encontró que $x_A = 0{,}400$ cuando $y_A = 0{,}516$. Calcule las actividades y los coeficientes de actividad de ambos componentes en esta solución basándose en la ley de Raoult. Las presiones de vapor de los componentes puros a esta temperatura son: $p_A^* = 105$ kPa y $p_M^* = 73{,}5$ kPa. (x_A es la fracción molar en el líquido e y_A es la fracción molar en el vapor.)

5.17(b) Al medir el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa de una solución a 30°C y a 1 atm, se encontró que $x_A = 0{,}220$ cuando $y_A = 0{,}314$. Calcule las actividades y los coeficientes de actividad de ambos componentes en esta solución basándose en la ley de Raoult. Las presiones de vapor de los componentes puros a esta temperatura son: $p_A^* = 73{,}0$ kPa y $p_B^* = 92{,}1$ kPa. (x_A es la fracción molar en el líquido e y_A es la fracción molar en el vapor.)

5.18(a) Calcule la fuerza iónica de una solución de 0,10 mol kg^{-1} de KCl(ac) y 0,20 mol kg^{-1} de $CuSO_4$(ac).

5.18(b) Calcule la fuerza iónica de una solución de 0,040 mol kg^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$ (ac), 0,030 mol kg^{-1} de KCl(ac) y 0,050 mol kg^{-1} de NaBr(ac).

Material protegido por derechos de autor

5.19(a) Calcule las masas de (a) $Ca(NO_3)_2$ y, por separado, (b) NaCl a agregar a una solución de KNO_3(ac) de 0,150 mol kg^{-1}, que contiene 500 g de solvente, para elevar su fuerza iónica a 0,250.

5.19(b) Calcule las masas de (a) KNO_3 y, por separado, (b) $Ba(NO_3)_2$ a agregar a una solución de KNO_3(ac) de 0,110 mol kg^{-1}, que contiene 500 g de solvente, para elevar su fuerza iónica a 1,00.

5.20(a) Estime el coeficiente de actividad iónica medio y la actividad media de una solución de $CaCl_2$(ac) de 0,010 mol kg^{-1} y NaF(ac) de 0,030 mol kg^{-1}.

5.20(b) Estime el coeficiente de actividad iónica medio y la actividad media de una solución de NaCl(ac) de 0,020 mol kg^{-1} y $Ca(NO_3)_2$(ac) de 0,035 mol kg^{-1}.

5.21(a) Los coeficientes de actividad medio del HBr en tres soluciones acuosas diluidas a 25°C son 0,930 (a 5,0 mmol kg^{-1}), 0,907 (a 10,0 mmol kg^{-1}) y 0,879 (a 20,0 mmol kg^{-1}). Estime el valor de B en la ley de Debye-Hückel extendida.

5.21(b) Los coeficientes de actividad medio de KCl en tres soluciones acuosas diluidas a 25°C son 0,927 (a 5,0 mmol kg^{-1}), 0,902 (a 10,0 mmol kg^{-1}) y 0,816 (a 50,0 mmol kg^{-1}). Estime el valor de *B* en la ley de Debye-Hückel extendida.

Problemas*

Problemas numéricos

5.1 En el siguiente cuadro se indica la fracción molar de metilbenceno (A) en una mezcla líquida y una mezcla gaseosa con butanona en equilibrio a 303,15 K y la presión total *p*. Asuma que se trata de un gas ideal y calcule las presiones parciales de los dos componentes. Represéntelos en función de sus fracciones molares respectivas en la solución líquida y halle las constantes de la ley de Henry para ambos componentes.

x_A	0	0,0898	0,2476	0,3577	0,5194	0,6036
y_A	0	0,0410	0,1154	0,1762	0,2772	0,3393
p/kPa	36,066	34,121	30,900	28,626	25,239	23,402
x_A	0,7188	0,8019	0,9105	1		
y_A	0,4450	0,5435	0,7284	1		
p/kPa	20,6984	18,592	15,496	12,295		

5.2 Se midió el volumen de una solución acuosa de NaCl a 25°C a una serie de molalidades *b*, y se encontró que el volumen se puede expresar como $v = 1003 + 16{,}62x + 1{,}77x^{3/2} + 0{,}12x^2$ en donde $v = V/cm^3$, *V* es el volumen de una solución formada por 1,000 kg de agua, y $x = b/b^\ominus$. Calcule el volumen molar parcial de los componentes en una solución de molalidad 0,100 mol kg^{-1}.

5.3 A 18°C el volumen total *V* de una solución formada por $MgSO_4$ y 1,000 kg de agua se expresa como $v = 1001{,}21 + 34{,}69(x - 0{,}070)^2$, en donde $v = V/cm^3$ y $x = b/b^\ominus$. Calcule los volúmenes molares parciales de la sal y del solvente en una solución de molalidad 0,050 mol kg^{-1}.

5.4 Se midieron las densidades de soluciones acuosas de sulfato de cobre (II) a 20°C, según se indica a continuación. Determine y grafique el volumen molar parcial de $CuSO_4$ en el rango medido.

$m(CuSO_4)$/g	5	10	15	20
ρ/(g cm^{-3})	1,051	1,107	1,167	1,230

en donde $m(CuSO_4)$ es la masa de $CuSO_4$ disuelto en 100 g de solución.

5.5 ¿Qué proporciones de etanol y agua se deben mezclar para producir 100 cm^3 de una solución de 50% en masa de etanol? ¿Qué cambio de volumen se obtiene al agregar 1,00 cm^3 de etanol a la mezcla? (Utilice los datos de la Fig. 5.1.)

5.6 El fluoruro de potasio es muy soluble en ácido acético glacial y las soluciones tienen algunas propiedades poco comunes. Para tratar de comprender estas propiedades se midió la disminución del punto de congelamiento a partir de una solución de molalidad conocida que se diluyó varias veces (J. Emsley, *J. Chem. Soc. A*, 2702 (1971)). Se obtuvieron los siguientes datos:

b/(mol kg^{-1})	0,015	0,032	0,077	0,295	0,602
ΔT/K	0,115	0,295	0,470	1,381	2,67

Calcule la masa molar aparente del soluto y sugiera una interpretación. Utilice $\Delta_{fus}H = 11{,}4$ kJ mol^{-1} y $T_f^* = 290$ K.

5.7 En un estudio de las propiedades de una solución acuosa de $Th(NO_3)_4$ (realizado por A. Apelblat, D. Azoulay y A. Sahar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, 1618, (1973)), se observó una disminución del punto de congelamiento de 0,0703 K en una solución acuosa de molalidad 9,6 mmol kg^{-1}. ¿Cuál es el número de iones aparente por unidad de fórmula?

5.8 En el siguiente cuadro se enumeran las presiones de vapor de soluciones de yodoetano (I) y de etil acetato (A) a 50°C. Encuentre los coeficientes de actividad de ambos componentes (a) en base de la ley de Raoult, (b) en base de la ley de Henry con yodoetano como soluto.

x_I	0	0,0579	0,1095	0,1918	0,2353	0,3718
p_I/kPa	0	3,73	7,03	11,7	14,05	20,72
p_A/kPa	37,38	35,48	33,64	30,85	29,44	25,05
x_I	0,5478	0,6349	0,8253	0,9093	1,0000	
p_I/kPa	28,44	31,88	39,58	43,00	47,12	
p_A/kPa	19,23	16,39	8,88	5,09	0	

5.9 Represente los valores de la presión de vapor de una mezcla de benceno (B) y ácido acético (A) dados a continuación y la curva de presión de vapor/composición para la solución a 50°C. Luego confirme si se cumplen las leyes de Raoult y de Henry en las regiones apropiadas. Deduzca las actividades y los coeficientes de actividad de los componentes en base a la ley de Raoult y luego, tomando a B como soluto, su actividad y coeficiente de actividad en base a la ley de Henry. Por último, evalúe la energía de Gibbs en exceso de la mezcla en el intervalo de composición que abarcan los datos.

x_A	0,0160	0,0439	0,0835	0,1138	0,1714	
p_A/kPa	0,484	0,967	1,535	1,89	2,45	
p_B/kPa	35,05	34,29	33,28	32,64	30,90	
x_A	0,2973	0,3696	0,5834	0,6604	0,8437	0,9931
p_A/kPa	3,31	3,83	4,84	5,36	6,76	7,29
p_B/kPa	28,16	26,08	20,42	18,01	10,0	0,47

5.10‡ Aminabhavi y cols. examinaron mezclas de ciclohexano con varios alcanos de cadena larga (T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, M. I. Aralaguppi, J. D. Ortego, y K. C. Hansen, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 526 (1996)). Entre sus datos se encuentran las siguientes mediciones de la densidad de una mezcla de ciclohexano y pentadecano, en función de la fracción molar de ciclohexano (x_c) a 298,15 K:

x_c	0,6965	0,7988	0,9004
ρ/(g cm^{-3})	0,7661	0,7674	0,7697

* Los problemas marcados con el símbolo ‡ fueron elaborados por Charles Trapp, Carmen Giunta y Marshall Cady.

Copyrighted material

Calcule el volumen molar parcial de cada componente en una mezcla con fracción molar de ciclohexano de 0,7988.

5.11‡ Comelli y Francesconi estudiaron mezclas de ácido propiónico con otros líquidos orgánicos a 313,15 K (F. Comelli y R. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 101 (1966)). Informaron el volumen de exceso de la mezcla de ácido propiónico con oxano como $V^E = x_1x_2\{a_0 + a_1(x_1 - x_2)\}$, en donde x_1 es la fracción molar de ácido propiónico, x_2 la de oxano, $a_0 = -2{,}4697\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ y $a_1 = 0{,}0608\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$. La densidad del ácido propiónico a esta temperatura es 0,97174 g cm^{-3}; la del oxano es 0,86398 g cm^{-3}. (a) Calcule el volumen molar parcial de cada componente a esa temperatura. (b) Calcule el volumen molar parcial de cada componente en una mezcla equimolar.

5.12‡ Francesconi y cols. estudiaron el equilibrio líquido-vapor de triclorometano y 1,2-epoxibutano a distintas temperaturas (R. Francesconi, B. Lunelli y F. Comelli, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 310 (1996)). Entre los resultados obtenidos se encuentran los siguientes valores de fracción molar de triclorometano en la fase líquida (x) y en la fase gaseosa (y) a 298,15 K en función de la presión.

p/kPa	23,40	21,75	20,25	18,75	18,15	20,25	22,50	26,30
x	0	0,129	0,228	0,353	0,511	0,700	0,810	1
y	0	0,065	0,145	0,285	0,535	0,805	0,915	1

Calcule los coeficientes de actividad de ambos componentes en base a la ley de Raoult.

5.13‡ Chen y Lee estudiaron el equilibrio líquido-vapor de ciclohexanol con distintos gases a presiones elevadas (J.-T. Chen y M.-J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 339 (1996)). Entre los resultados obtenidos se encuentran los siguientes valores de fracción molar de ciclohexano en la fase gaseosa (y) y en la fase líquida (x) a 393,15 K en función de la presión.

p/bar	10,0	20,0	30,0	40,0	60,0	80,0
y_{cyc}	0,0267	0,0149	0,0112	0,00947	0,00835	0,00921
x_{cyc}	0,9741	0,9464	0,9204	0,892	0,836	0,773

Determine la constante de Henry del CO_2 en ciclohexanol y calcule el coeficiente de actividad del CO_2.

5.14‡ La ecuación 5.39 indica que la solubilidad es una función exponencial de la temperatura. En el siguiente cuadro se indica la solubilidad, S, del acetato de calcio en agua en función de la temperatura.

θ/°C	0	20	40	60	80
S/(mol dm^{-3})	36,4	34,9	33,7	32,7	31,7

Determine en qué medida los datos se adecuan a la ecuación exponencial $S = S_0e^{\theta/T}$ y obtenga valores para S_0 y τ. Exprese estas constantes como propiedades del soluto.

5.15 La energía de Gibbs de exceso de soluciones de metilciclohexano (MCH) y tetrehidrofurano (THF) a 303,15 K se expresa como

$$G^E = RTx(1-x)\{0{,}4857 - 0{,}1077(2x-1) + 0{,}0191(2x-1)^2\}$$

en donde x es la fracción molar de metilciclohexano. Calcule la energía de Gibbs de mezcla de una solución de 1,00 mol de MCH y 3,00 moles de THF.

5.16 A continuación se indican los coeficientes de actividad medio de soluciones acuosas de NaCl a 25°C. Verifique que cumplen la ley límite de Debye-Hückel y que con la ley extendida se obtiene mayor coincidencia.

b/(mmol kg^{-1})	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
$\gamma_\pm$	0,9649	0,9519	0,9275	0,9024	0,8712

Problemas teóricos

5.17 Energía de Gibbs de exceso de una mezcla binaria es $gRTx(1-x)$, en donde g es una constante y x es la fracción molar de un soluto A. Exprese el potencial químico de A en la mezcla y represente su dependencia de la composición.

5.18 Utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para derivar la ecuación de Gibbs-Duhem-Margules

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B}\right)_{p,T}$$

en donde f es la fugacidad. Utilice esta relación para demostrar que, al reemplazar la fugacidad por la presión, si se aplica la ley de Raoult a un componente de la solución, se debe aplicar también al otro.

5.19 Utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que se puede obtener el volumen molar parcial (o cualquier otra propiedad molar parcial) de un componente B si se conoce el volumen molar parcial (o cualquier otra propiedad) de A para cualquier composición menor o igual a la buscada. Para ello compruebe que

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A}\,dV_A$$

Utilice los siguientes datos (a 298 K) para evaluar gráficamente la integral con el fin de encontrar el volumen molar parcial de acetona a $x = 0{,}500$.

$x(CHCl_3)$	0	0,194	0,385	0,559	0,788	0,889	1,000
V_m/(cm^3 mol^{-1})	73,99	75,29	76,50	77,55	79,08	79,82	80,67

5.20 Utilice la ecuación de Gibbs-Helmholtz para hallar una expresión para d ln x_A en términos de dT. Halle la integral de d ln x_A desde $x_A = 0$ hasta el valor buscado, e integre el lado derecho de la ecuación desde la temperatura de transición del líquido puro A hasta su valor en la solución. Demuestre que, si la entalpía de transición es constante, se obtienen las ecuaciones 5.33 y 5.36.

5.21 El "coeficiente osmótico", ϕ, se define como $\phi = -(x_A/x_B)\ln a_A$. Escriba $r = x_B/x_A$, y utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que se puede calcular la actividad de B a partir de las actividades de A en un intervalo de composiciones utilizando la siguiente fórmula

$$\ln\left(\frac{a_B}{r}\right) = \phi - \phi(0) + \int_0^r \left(\frac{\phi - 1}{r}\right) dr$$

5.22 Demuestre que la presión osmótica de una solución real está dada por $\Pi V = -RT\ln a_A$. Demuestre también que, siempre que la concentración de la solución sea baja, esta expresión toma la forma de $\Pi V = \phi RT[B]$ y por lo tanto el coeficiente osmótico, ϕ (que se define en el problema 5.21) se puede determinar a partir de la osmometría.

5.23 Demuestre que la disminución del punto de congelamiento de una solución real con un solvente de masa molar M con actividad a_A cumple

$$\frac{d\ln a_A}{d(\Delta T)} = -\frac{M}{K_c}$$

y utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que

$$\frac{d\ln a_B}{d(\Delta T)} = -\frac{1}{b_B K_c}$$

en donde a_B es la actividad del soluto y b_B es la molalidad. Utilice la ley límite de Debye-Hückel para demostrar que el coeficiente osmótico (ϕ, problema 5.21) se expresa como $\phi = 1 - \frac{1}{3}A'I$ con $A' = 2.303A$ e $I = b/b^\circ$.

Aplicaciones a la biología y a la ciencia de polímeros

5.24 La hemoglobina, proteína de los glóbulos rojos responsable del transporte de oxígeno, liga cerca de 1,34 cm^3 de oxígeno por gramo. La sangre normal tiene una concentración de hemoglobina de 150 g dm^{-3}. La saturación de oxígeno de la hemoglobina en los pulmones es del 97%, pero en los capilares es del 75%. ¿Cuál es el volumen de oxígeno que entregan 100 cm^3 de sangre que fluye desde los pulmones en los capilares?

Material protegido por derechos de autor

5.25 Para calcular la solubilidad c de un gas en un solvente, siempre es conveniente utilizar la expresión $c = Kp$, en donde K es la constante de Henry. La respiración a altas presiones, como en los buceadores, con equipos de respiración subacuática produce un aumento de la concentración de nitrógeno disuelto. La constante de Henry para la solubilidad de nitrógeno es 0,18 μg/(g H_2O atm). ¿Qué masa de nitrógeno está disuelta en 100 g de agua saturada con aire a 4,0 atm y 20°C? Compare su respuesta con la correspondiente a 100 g de agua saturada con aire a 1,0 atm. (El aire tiene 78,08 moles por ciento de N_2.) Si el nitrógeno es cuatro veces más soluble en el tejido adiposo que en el agua, ¿cuál es el aumento de la concentración de nitrógeno en el tejido adiposo al cambiar de 1 atm a 4 atm?

5.26 El bromuro de etidio se une al DNA mediante un proceso llamado *intercalación*, en el cual el catión aromático de etidio se ubica entre dos pares de bases adyacentes en el DNA. Se utilizó un experimento de diálisis en equilibrio para estudiar la unión del bromuro de etidio a un segmento corto de DNA. Se dializó una solución acuosa de la muestra de DNA de 1,00 μmol dm^{-3} contra un exceso de bromuro de etidio. Se obtuvieron los siguientes valores de concentración total de bromuro de etidio (BE):

[EB]/(μmol dm^{-3})					
Lado sin DNA	0,042	0,092	0,204	0,526	1,150
Lado con DNA	0,292	0,590	1,204	2,531	4,150

A partir de estos datos realice una representación de Scatchard y evalúe la constante de equilibrio intrínseca, K, y el número total de sitios por molécula de DNA. ¿Se puede aplicar el modelo de sitios de unión idénticos e independientes?

5.27 La forma de la ecuación de Scatchard dada en la sección *Impacto I5.2* se aplica sólo cuando la macromolécula tiene sitios de unión idénticos e independientes. Para sitios de unión independientes no idénticos, la ecuación de Scatchard es

$$\frac{\nu}{[\mathrm{A}]_{\text{afuera}}} = \sum_i \frac{N_i K_i}{1 + K_i[\mathrm{A}]_{\text{afuera}}}$$

Represente $\nu/[A]$ fpara los siguientes casos. (a) En una molécula enzimática hay cuatro sitios independientes y la constante de unión intrínseca es $K = 1{,}0 \times 10^7$. (b) Hay seis sitios en total por polímero. Cuatro de estos sitios son idénticos y su constante de unión intrínseca es de 1×10^5. Las constantes de unión de los otros dos sitios son de 2×10^6.

5.28 Al agregar una pequeña cantidad de una sal, como $(NH_4)_2SO_4$, a una solución que contiene una proteína cargada, aumenta la solubilidad de la proteína en agua. Este efecto se denomina *salting in*. Sin embargo, al agregar grandes cantidades de sal se puede disminuir la solubilidad de la proteína a tal punto que precipita en la solución. Este efecto se denomina *salting out* y se utiliza ampliamente en bioquímica para aislar y purificar proteínas. Consideremos el equilibrio $PX_\nu(s) \rightleftharpoons P^{\nu+}(aq) + \nu X^-(aq)$, en donde $P^{\nu+}$ es una proteína policatiónica de carga $+\nu$ y X^- es su ión de carga opuesta. Haga una interpretación molecular de los efectos de *salting in* y de *salting out* utilizando el principio de Le Chatelier y los principios físicos de la teoría de Debye-Hückel.

5.29‡ Los científicos que estudian polímeros utilizan unidades extrañas para sus datos. Por ejemplo, en la determinación de las masas molares de polímeros en solución por osmometría se informan las presiones osmóticas en gramos por centímetro cuadrado (g cm^{-2}) y las concentraciones en gramos por centímetro cúbico (g cm^{-3}). (a) Con este tipo de unidades, cuáles serían las unidades de R en la ecuación de van't Hoff? (b) En el siguiente cuadro se indica la relación entre la concentración y la presión osmótica de poliisobuteno en clorobenceno a 25°C. Estos datos fueron adaptados de J. Leonard y H. Daoust (*J. Polymer Sci.* **57**, 53 (1962)). A partir de estos datos, determine la masa molar de poliisobuteno mediante la representación de Π/c en función de c. (c) Los solventes theta son solventes para los cuales el segundo coeficiente osmótico es cero; para solventes "pobres", la representación es lineal, y para solventes buenos es no lineal. A partir de su gráfico, ¿cómo clasificaría al clorobenceno como solvente del poliisobuteno? Explique el resultado en términos de estructura molecular del polímero y del solvente. (d) Determine el segundo y tercer coeficiente virial osmótico ajustando la curva a la forma virial de la ecuación de la presión osmótica. (e) En forma experimental, la expansión virial se puede representar como

$$\Pi/c = RT/M\,(1 + B'c + gB'^2c'^2 + \cdots)$$

y en solventes buenos, el parámetro g es aproximadamente 0,25. Ignore los términos con potencias mayores de dos, obtenga una ecuación para $(\Pi/c)^{1/2}$ y represente esta cantidad en función de c. Determine el segundo y tercer coeficiente virial a partir del gráfico y compare con los valores obtenidos en el gráfico anterior. ¿Confirma este gráfico el valor asumido de g?

$10^{-2}(\Pi/c)$/(g cm^{-2}/g cm^{-3})	2,6	2,9	3,6	4,3	6,0	12,0
c/(g cm^{-3})	0,0050	0,010	0,020	0,033	0,057	0,10
$10^{-2}(\Pi/c)$/(g cm^{-2}/g cm^{-3})	19,0	31,0	38,0	52	63	
c/(g cm^{-3})	0,145	0,195	0,245	0,27	0,29	

5.30‡ En el siguiente cuadro se muestran los datos de la presión osmótica del policloropreno (ρ = 1,25 g cm^{-3}) en tolueno (ρ = 0,858 g cm^{-3}) a 30°C informados por K. Sato, P. R. Eirich y J. E. Mark (*J. Polymer Sci., Polym. Phys.* **14**, 619 (1976)). Determine la masa molar de policloropreno y su segundo coeficiente virial osmótico.

c/(mg cm^{-3})	1,33	2,10	4,52	7,18	9,87
Π/(N m^{-2})	30	51	132	246	390

Material protegido por derechos de autor

6 Diagramas de fases

Fases, componentes y grados de libertad

6.1 Definiciones

6.2 Regla de las fases

Sistemas de dos componentes

6.3 Diagramas de presión de vapor

6.4 Diagramas de temperatura-composición

6.5 Diagramas de fase líquido-líquido

6.6 Diagramas de fase líquido-sólido

I6.1 Impacto en la ciencia de los materiales: Cristales líquidos

I6.2 Impacto en la ciencia de los materiales: Ultrapureza e impureza controlada

Listado de conceptos clave

Lecturas recomendadas

Preguntas para el análisis

Ejercicios

Problemas

En el capítulo cuatro fueron introducidos los diagramas de fases de sustancias puras. Desarrollaremos ahora su uso sistemático y veremos cómo obtener a partir de ellos gran cantidad de información empírica de una amplia variedad de sistemas. Para comenzar, presentamos la famosa regla de las fases de Gibbs, que muestra cómo variar diversos parámetros manteniendo el equilibrio entre fases. Utilizaremos esta regla para explicar los diagramas de fases que vimos en los dos capítulos anteriores. Luego estudiaremos sistemas de complejidad creciente, y en cada caso veremos cómo el diagrama de fases del sistema resume las observaciones empíricas sobre las condiciones en las cuales las distintas fases del sistema son estables.

En este capítulo explicamos de manera sistemática los cambios químicos que se producen en las mezclas al ser calentadas o enfriadas o al variar su composición. Veremos cómo utilizar los diagramas de fases para determinar si dos sustancias son miscibles entre sí, si puede existir equilibrio en ciertas condiciones o si el sistema debe estar a una determinada presión, temperatura y composición para alcanzar el equilibrio. Los diagramas de fases tienen importancia comercial e industrial, en especial en semiconductores, cerámicos, acero y aleaciones. Son también la base de los procedimientos de separación en la industria del petróleo y en la formulación de alimentos y cosméticos.

Fases, componentes y grados de libertad

Todos los diagramas de fases se pueden explicar como una relación, la regla de las fases, deducida por J. W. Gibbs. Nos referiremos en primer lugar a esta regla y la aplicaremos a una amplia variedad de sistemas. Comenzaremos con la definición de los términos que vamos a utilizar.

6.1 Definiciones

Al comienzo del capítulo 4 introdujimos el término **fase**, y vimos que se refiere a un estado de la materia que se mantiene uniforme en su composición química y en su estado físico.[1] Así, hablamos de las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia, y de sus distintas fases sólidas (como en el caso del fósforo negro y el fósforo blanco). El número de fases de un sistema se indica con P. Un gas, o una mezcla de gases, está formada por una sola fase, un cristal tiene una sola fase y dos líquidos totalmente miscibles forman una sola fase. Una solución de cloruro de sodio en agua tiene una sola

[1] Según Gibbs.

Material protegido por derechos de autor

fase. El hielo es una sola fase ($P = 1$) aunque esté cortado en pequeños fragmentos. Una mezcla de agua con hielo es un sistema de dos fases ($P = 2$), aunque sea difícil establecer los límites entre las fases. Un sistema en el cual el carbonato de calcio sufre descomposición térmica está formado por dos fases sólidas (una fase de carbonato de calcio y otra de óxido de calcio) y una fase gaseosa (de dióxido de carbono).

Una aleación de dos metales no miscibles es un sistema de dos fases ($P = 2$). Una aleación de dos metales miscibles, en cambio, es un sistema de una sola fase ($P = 1$). En este ejemplo vemos que no siempre es fácil decidir si un sistema está formado por una o por dos fases. Una solución de un sólido B en un sólido A –una mezcla homogénea de dos sustancias– es uniforme en escala molecular. En una solución, los átomos de A están rodeados por átomos de A y B, y cualquier porción que tomemos de la misma, por más pequeña que sea, es representativa de la composición de la solución completa.

Una dispersión es uniforme en escala macroscópica, pero no en escala microscópica, ya que está formada por granos o gotas de una sustancia en una matriz de la otra. Una pequeña muestra podría contener sólo granos diminutos de A pura y no sería representativa de la mezcla completa (Fig. 6.1). Las dispersiones son importantes pues en muchos materiales avanzados (como el acero), se utilizan ciclos de tratamiento de calor para lograr la precipitación de una fina dispersión de partículas de una fase (como la fase del carburo) en una matriz formada por una fase de una solución sólida saturada. El control de la microestructura formada por este equilibrio de fases nos permite adaptar las propiedades mecánicas de los materiales a un uso en particular.

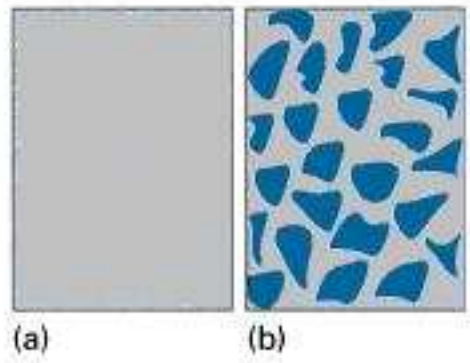


Fig. 6.1 Diferencia entre (a) una solución de una fase, en la que la composición microscópica es uniforme, y (b) una dispersión, en la que hay regiones de un componente inmersas en una matriz del segundo componente.

Llamamos **constituyente** a una especie química (ión o molécula) presente en el sistema. Por ejemplo, una mezcla de etanol y agua tiene dos constituyentes. Una solución de cloruro de sodio tiene tres constituyentes: agua, iones de Na^+ y iones de Cl^-. Debemos distinguir entre constituyentes y "componentes", que es un término más técnico. Un **componente** es un constituyente del sistema *químicamente independiente*. El número de componentes, C, de un sistema, es el número mínimo de especies independientes necesario para definir la composición de todas las fases del sistema.

Cuando no se lleva a cabo ninguna reacción y no existen otras restricciones (como el equilibrio de cargas), el número de componentes del sistema es igual al número de constituyentes. El agua pura, por ejemplo, es un sistema de un componente ($C = 1$), pues para especificar su composición necesitamos una sola especie, H_2O. Una mezcla de etanol y agua es un sistema de dos componentes ($C = 2$): necesitamos dos especies para especificar su composición, H_2O y C_2H_5OH. Una solución acuosa de cloruro de sodio tiene dos componentes pues, por el equilibrio de cargas, el número de iones Na^+ debe ser igual al número de iones Cl^-.

Un sistema formado por hidrógeno, oxígeno y agua a temperatura ambiente posee tres componentes ($C = 3$), pese a que es posible obtener H_2O a partir de H_2 y O_2: en las condiciones que prevalecen en el sistema, el hidrógeno y el oxígeno no reaccionan para formar agua, de modo que son constituyentes independientes. Cuando las condiciones son tales que puede producirse una reacción, debemos decidir el número mínimo de especies que se deben utilizar para especificar la composición de todas las fases, una vez que se hayan producido las reacciones de síntesis de una especie a partir de otras. Consideremos por ejemplo, el equilibrio

$$\underset{\text{Fase 1}}{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{Fase 2}}{CaO(s)} + \underset{\text{Fase 3}}{CO_2(g)}$$

en el cual hay tres constituyentes y tres fases. Para especificar la composición de la fase gaseosa (fase 3) necesitamos CO_2, y para especificar la composición de la fase 2 necesitamos CaO. Sin embargo, no necesitamos una especie adicional para especificar la composición de la fase 1 ($CaCO_3$) pues se puede expresar en términos de los otros dos constituyentes por estequiometría de la reacción. Por lo tanto, este sistema tiene dos componentes ($C = 2$).

Copyrighted material

Ejemplo desarrollado 6.1 *Cantidad de componentes*

¿Cuántos componentes hay en un sistema de cloruro de amonio sometido a descomposición térmica?

Método En primer lugar, escribimos la ecuación química de la reacción e identificamos los constituyentes del sistema (todas las especies presentes) y las fases. Luego decidimos si, en las condiciones que prevalecen en el sistema, se puede preparar alguno de sus constituyentes a partir de otros. Al eliminar estos constituyentes nos queda el número de constituyentes independientes. Por último, identificamos el número mínimo de constituyentes independientes necesario para especificar la composición de todas las fases.

Respuesta La reacción química es

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

Hay tres constituyentes y dos fases (una sólida y una gaseosa). Sin embargo, en la reacción se forman NH_3 y HCl en proporciones estequiométricas fijas. Por lo tanto, la composición de ambas fases se puede expresar en términos de la especie única NH_4Cl. En este sistema hay un solo componente ($C = 1$). Si agregamos HCl (o NH_3) adicional al sistema, la descomposición del NH_4Cl no nos daría la composición correcta de la fase gaseosa y deberíamos agregar HCl (o NH_3) como segundo componente.

Autoevaluación 6.1 Diga cuál es el número de componentes en los siguientes sistemas: (a) agua en autoprotólisis, (b) ácido acético acuoso, (c) carbonato de magnesio en equilibrio con los productos de su descomposición. [(a) 1, (b) 2, (c) 2]

La **varianza**, F, de un sistema es el número de variables intensivas que se pueden modificar en forma independiente sin alterar el número de fases en equilibrio. En un sistema formado por una sola fase y un componente ($C = 1$, $P = 1$), se puede modificar la presión y la temperatura en forma independiente sin cambiar el número de fases, por lo tanto, $F = 2$. Este sistema se denomina **bivariante**, o de dos **grados de libertad**. Por otro lado, si dos fases están en equilibrio (un líquido y su vapor, por ejemplo) en un sistema de un componente ($C = 1$, $P = 2$), podemos modificar la temperatura (o la presión), pero para mantener el número de fases en equilibrio, el cambio de temperatura (o presión) debe acompañarse de un cambio de presión (o temperatura). Es decir, la varianza del sistema disminuye a 1.

Comentario 6.1
Josiah Willard Gibbs pasó la mayor parte de su vida laboral en Yale, y es considerado con justicia el iniciador de la termodinámica química. Luego de reflexionar durante años, publicó sus conclusiones en artículos concisos en una revista poco conocida (*The Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*). Fueron necesarias algunas interpretaciones para reconocer la importancia de su trabajo y su aplicación a los procesos industriales. Para muchos es el primer gran científico teórico norteamericano.

6.2 Regla de las fases

J. W. Gibbs dedujo la **regla de las fases** en uno de los cálculos más destacables de la termodinámica química. Se trata de una relación general entre la varianza, F, el número de componentes, C, y el número de fases en equilibrio, P, para un sistema de cualquier composición:

$$F = C - P + 2 \tag{6.1}$$

Justificación 6.1 *Regla de las fases*

Consideremos el caso especial de un sistema de un componente. Para dos fases en equilibrio, podemos escribir $\mu_J(\alpha) = \mu_J(\beta)$. Cada potencial químico es función de la presión y la temperatura,

$$\mu_J(\alpha; p, T) = \mu_J(\beta; p, T)$$

Material protegido por derechos de autor

Esta ecuación expresa la relación entre las variables p y T, de modo que sólo una de ellas puede ser independiente (así como la ecuación $x + y = 2$ es la expresión de y en términos de x: $y = 2 - x$). Esta conclusión coincide con $F = 1$. Para tres fases en equilibrio mutuo

$$\mu_J(\alpha; p,T) = \mu_J(\beta; p,T) = \mu_J(\gamma; p,T)$$

Esta relación en realidad son dos ecuaciones con dos incógnitas ($\mu_J(\alpha; p,T) = \mu_J(\beta; p,T)$ y $\mu_J(\beta; p,T) = \mu_J(\gamma; p,T)$), y por lo tanto su solución es un único par de valores de p y T (así como el par de ecuaciones $x + y = 2$ y $3x - y = 4$ tiene una única solución $x = \frac{3}{2}$ y $y = \frac{1}{2}$). Esta conclusión coincide con $F = 0$. Cuatro fases no pueden estar en equilibrio mutuo en un sistema de un componente pues las tres igualdades

$$\mu_J(\alpha; p,T) = \mu_J(\beta; p,T) \qquad \mu_J(\beta; p,T) = \mu_J(\gamma; p,T) \qquad \mu_J(\gamma; p,T) = \mu_J(\delta; p,T)$$

son tres ecuaciones con dos incógnitas (p y T) y el sistema es incompatible (así como $x + y = 2$, $3x - y = 4$ y $x + 4y = 6$ no tiene solución).

Consideremos ahora el caso general. En primer lugar contamos el número total de variables intensivas. La presión, p, y la temperatura, T, son 2. Podemos especificar la composición de una fase dando las fracciones molares de $C - 1$ componentes. Sólo debemos especificar $C - 1$ fracciones molares, pues como $x_1 + x_2 + \cdots + x_C = 1$, sabiendo todas las fracciones molares excepto una, la restante queda determinada. Dado que existen P fases, el número total de variables de composición es $P(C - 1)$. Así, el número total de variables intensivas es $P(C - 1) + 2$.

En el equilibrio, el potencial químico de un componente J debe ser igual en todas las fases (Sección 4.4):

$$\mu_J(\alpha) = \mu_J(\beta) = \ldots \qquad \text{para las } P \text{ fases}$$

Es decir, cada componente J debe satisfacer $P - 1$ ecuaciones de este tipo. Dado que hay C componentes, el número total de ecuaciones es $C(P - 1)$. Cada ecuación reduce la libertad de variar una de las $P(C - 1) + 2$ variables intensivas. De ahí se deduce que el número total de grados de libertad es

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

que es la ecuación 6.1.

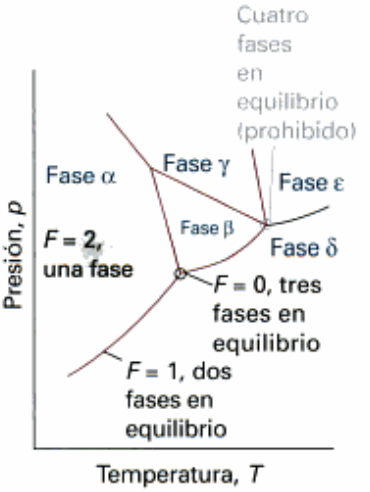


Fig. 6.2 Regiones típicas de un diagrama de fases de un componente. Las líneas representan las condiciones en las cuales las dos fases contiguas están en equilibrio. El punto representa el conjunto único de condiciones necesarias para que las tres fases coexistan en equilibrio. No es posible la coexistencia de cuatro fases en equilibrio.

(a) Sistemas de un componente

En los sistemas de un componente, como el agua pura, $F = 3 - P$. Cuando hay una sola fase, $F = 2$, y tanto p como T pueden variar en forma independiente sin cambiar el número de fases. En otras palabras, una fase única se representa en el diagrama de fases como un *área*. Cuando dos fases están en equilibrio, $F = 1$, lo que implica que la presión a una temperatura establecida no puede variar libremente; en realidad, a una temperatura dada, el líquido tiene una presión de vapor característica. El equilibrio entre dos fases se representa con una *línea* en el diagrama de fases. En lugar de elegir la temperatura, podemos seleccionar la presión, pero en este caso las dos fases estarán en equilibrio a una única temperatura definida. Por lo tanto, el congelamiento (o cualquier otra transición de fases) se produce a una temperatura definida para una presión dada.

Cuando tres fases están en equilibrio, $F = 0$, y el sistema es invariante. Esta situación especial se produce para un par de valores de temperatura y presión definidos, característicos de la sustancia y que no se pueden modificar. Por lo tanto, el equilibrio de tres fases está representado por un *punto*, el punto triple, en el diagrama de fases. Cuatro fases no pueden estar en equilibrio en un sistema de un componente, pues F no puede ser negativo. En la figura 6.2 se resumen estas características.

Podemos identificar las características de la figura 6.2 en el diagrama de fases experimental del agua (Fig. 6.3). Este diagrama resume los cambios que se producen al enfriar una muestra, representada por a, a presión constante. La muestra permanece en

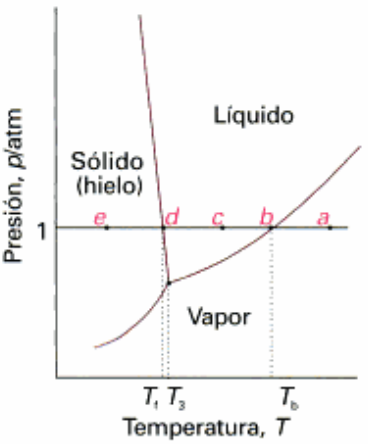


Fig. 6.3 Diagrama de fases del agua, versión simplificada de la figura 4.5. T_3 indica la temperatura del punto triple, T_b el punto de ebullición normal y T_f el punto de congelación normal.

Material protegido por derechos de autor

estado gaseoso hasta que la temperatura llega a *b*, cuando comienza a aparecer el líquido. Ahora hay dos fases en equilibrio, y $F = 1$. Dado que hemos decidido fijar un valor para la presión, se pierde el único grado de libertad y la temperatura a la que se alcanza este equilibrio queda determinada. Si disminuimos la temperatura, el sistema pasa a *c*, en la región líquida de una sola fase. Ahora es posible variar la temperatura alrededor del punto *c* y sólo al aparecer el hielo en *d*, la varianza vuelve a ser 1.

(b) Procedimientos experimentales

La detección de un cambio de fase no siempre es tan simple como cuando vemos hervir el agua en un recipiente, y para ello se han desarrollado técnicas especiales. Dos de ellas son el **análisis térmico**, que aprovecha el efecto del cambio de entalpía durante una transición de primer orden (Sección 4.7), y la calorimetría de barrido diferencial (véase *Impacto I2.1*). Éstas se utilizan para la transición sólido-sólido, en donde la inspección visual simple de la muestra puede no ser adecuada. En el análisis térmico, se deja enfriar una muestra y se controla su temperatura. En la transición de primer orden se desarrolla calor y el enfriamiento se detiene cuando se completa la transición. La curva de enfriamiento de la isobara *cde* de la figura 6.3 tiene la forma que se observa en la figura 6.4. La temperatura de transición es obvia, y se utiliza para marcar el punto *d* en el diagrama de fases.

Los trabajos modernos de transición de fases tratan con sistemas a presiones muy elevadas y se deben adoptar procedimientos de detección más sofisticados. Algunas de las presiones más elevadas que se pueden obtener se producen en una **celda de yunque de diamante** como la que se muestra en la figura 6.5. Se coloca la muestra en una cavidad diminuta entre dos gemas de diamante y se ejerce presión girando el tornillo. En este nuevo diseño, con sólo girar un tornillo se pueden alcanzar presiones de hasta 1Mbar, que unos años atrás no se podían lograr con equipos de una tonelada.

La presión se monitoriza por espectroscopia, observando el desplazamiento de las líneas espectrales en pequeños trozos de rubí que se agregan a la muestra, y a través de los yunques del diamante se observan ópticamente las propiedades de la muestra. Una aplicación de la técnica es el estudio de la transición de sólidos covalentes a sólidos metálicos. El yodo, I_2, por ejemplo, se convierte en metal a unos 200 kbar y sufre una transición a sólido metálico monoatómico a unos 210 kbar. Estos estudios son rele-

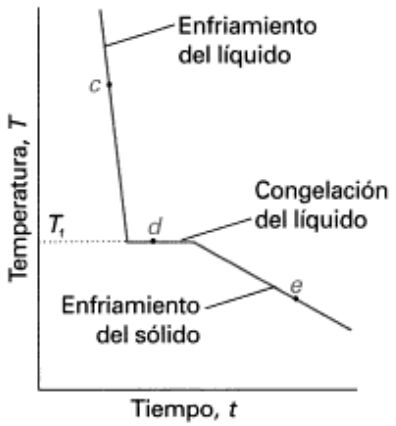


Fig. 6.4 Curva de enfriamiento de la isobara *cde* de la figura 6.3. La detención *d* corresponde a la pausa en la disminución de la temperatura mientras se produce la transición exotérmica de primer orden (congelación). Esta pausa permite ubicar a T_f aunque no se pueda observar la transición.

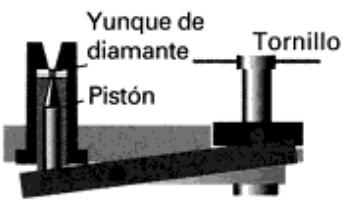


Fig. 6.5 Mediante el yunque de diamante se pueden alcanzar presiones ultraelevadas (hasta 2 Mbar). La muestra se coloca entre dos gemas de diamante junto a un rubí para medir la presión y una gota de líquido para transmitir la presión. El principio de acción es similar al de un rompenueces: la presión se ejerce al girar el tornillo en forma manual.

Material protegido por derechos de autor

vantes para la estructura del material que forma las capas profundas de la Tierra (en el centro de la Tierra la presión es de alrededor de 5 Mbar) y en el interior de los planetas gigantes, en donde incluso el hidrógeno puede estar en forma metálica.

Sistemas de dos componentes

Cuando un sistema está formado por dos componentes, se tiene $C = 2$ y $F = 4 - P$. Si la temperatura es constante, la varianza que queda es $F' = 3 - P$, cuyo valor máximo es 2. (F prima indica que se pierde uno de los grados de libertad, en este caso la temperatura.) Los dos grados de libertad restantes son la presión y la composición (expresada por la fracción molar de uno de los componentes). Una forma de diagrama de fases es un mapa de presiones y composiciones en el que cada fase es estable. Otra alternativa es dejar la presión constante y trazar el diagrama de fases en términos de temperatura y composición.

6.3 Diagramas de presión de vapor

La ley de Raoult relaciona las presiones parciales de vapor de los componentes de una solución ideal formada por dos líquidos volátiles, con la composición de la mezcla líquida (Sección 5.3a)

$$p_A = x_A p_A^* \qquad p_B = x_B p_B^* \tag{6.2}°$$

en donde p_A^* es la presión de vapor de A puro y p_B^* la de B puro. Por lo tanto, la presión de vapor total p de la mezcla es

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A \tag{6.3}°$$

Esta expresión muestra que la presión de vapor total (a una temperatura fija) se modifica en forma lineal con la composición, desde p_B^* hasta p_A^* a medida que x_A varía de 0 a 1 (Fig. 6.6).

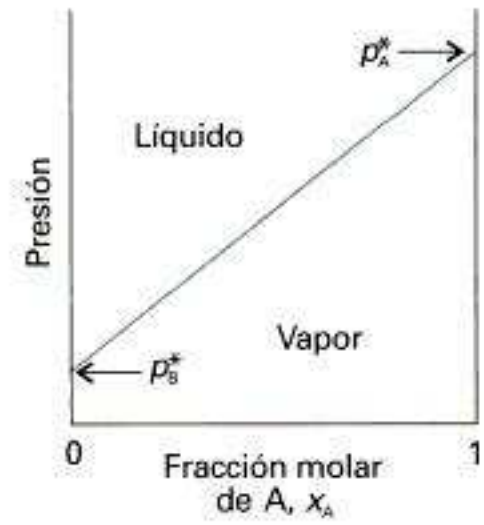


Fig. 6.6 Variación de la presión de vapor total de una mezcla binaria en función de la fracción molar de A en el líquido cuando se cumple la ley de Raoult.

(a) Composición del vapor

El líquido y el vapor en equilibrio no tienen necesariamente la misma composición. Según el sentido común, el vapor debe contener mayor cantidad del componente más volátil. Esto se puede confirmar de la siguiente manera. Las presiones parciales de los componentes están dadas por la ecuación 6.2. Según la ley de Dalton, las fracciones molares en el gas, y_A e y_B, son

$$y_A = \frac{p_A}{p} \qquad y_B = \frac{p_B}{p} \tag{6.4}$$

Para una mezcla ideal, las presiones parciales y la presión total se pueden expresar en términos de las fracciones molares en el líquido, mediante la ecuación 6.2 para p_j y mediante la ecuación 6.3 para la presión de vapor total p, que nos da

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A} \qquad y_B = 1 - y_A \tag{6.5}°$$

En la figura 6.7 se representa la composición del vapor en función de la composición del líquido para distintos valores de $p_A^*/p_B^* > 1$. Vemos que en todos los casos $y_A > x_A$, es decir, el componente más volátil está en mayor cantidad en el vapor que en el líquido. Nótese que si B no es volátil, de modo que $p_B^* = 0$ a la temperatura buscada, no hace ninguna contribución al vapor ($y_B = 0$).

La ecuación 6.3 muestra cómo la presión de vapor total de la mezcla varía con la composición del líquido. Dado que podemos relacionar la composición del líquido con la composición del vapor mediante la ecuación 6.5, podemos también relacionar la presión de vapor total con la composición del vapor:

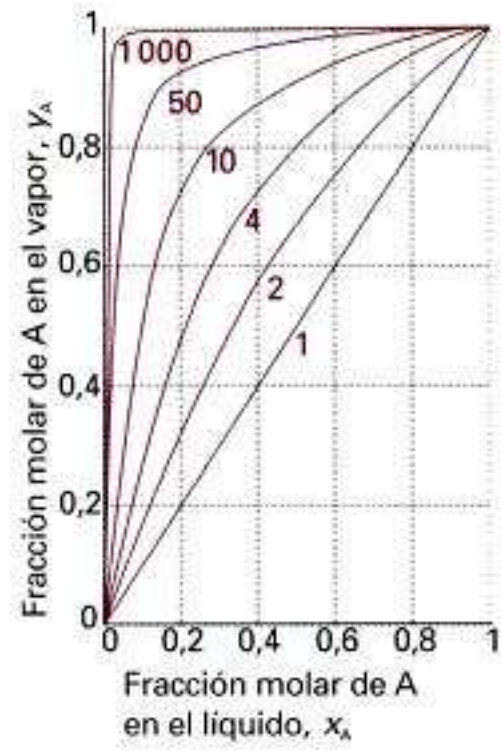


Fig. 6.7 Fracción molar de A en el vapor de una solución binaria ideal expresada en función de su fracción molar en el líquido, calculada a partir de la ecuación 6.5 para distintos valores de p_A^*/p_B^* (indicados en cada curva) con A más volátil que B. En todos los casos el vapor posee mayor cantidad de A que el líquido.

Exploración Para reproducir los resultados de la figura 6.7, se debe redistribuir la ecuación 6.5 para expresar y_A en función de x_A y la relación p_A^*/p_B^*. Represente luego y_A en función de x_A para distintos valores de $p_A/p_B > 1$.

Copyrighted material

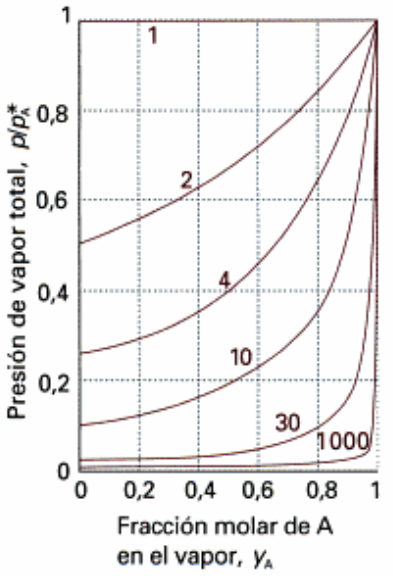


Fig. 6.8 Dependencia entre la presión de vapor del mismo sistema de la figura 6.7 con fracción molar de A en el vapor según la ecuación 6.6. En las curvas individuales se indica el valor de p_A^*/p_B^*.

Exploración Para reproducir los resultados de la figura 6.8, se debe redistribuir la ecuación 6.6 de manera tal que se exprese la relación p_A/p_A^* en función de y_A y de la relación p_A^*/p_B^*. Luego represente p_A/p_A^* en función de y_A para distintos valores de $p_A^*/p_B^* > 1$.

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A} \qquad (6.6)^\circ$$

Esta expresión se representa en la figura 6.8.

(b) Interpretación de los diagramas

Si estamos interesados en la destilación, se debe prestar atención a la composición del vapor y del líquido por igual. Por lo tanto, podemos combinar las figuras 6.7 y 6.8 en una sola (Fig. 6.9). El punto *a* indica la presión de vapor de una mezcla de composición x_A, y el punto *b* indica la composición del vapor en equilibrio con el líquido a esa presión. Nótese que, cuando ambas fases están en equilibrio, $P = 2$ y $F' = 1$ (como siempre, *F* prima indica que se perdió un grado de libertad, la temperatura). Es decir, si se especifica la composición (el grado de libertad restante), la presión a la cual ambas fases están en equilibrio queda determinada.

Podemos interpretar ventajosamente el eje horizontal del diagrama de fases como la composición *total* del sistema, z_A. Si indicamos con z_A el eje horizontal del diagrama de la presión de vapor, todos los puntos ubicados por encima de la diagonal corresponden a un sistema cuya presión es tan elevada que contiene sólo una fase líquida (la presión aplicada es mayor que la presión de vapor), y $z_A = x_A$, la composición del líquido. Por otro lado, todos los puntos ubicados por debajo de la curva inferior corresponden a un sistema cuya presión es tan baja que contiene sólo una fase gaseosa (la presión aplicada es menor que la presión de vapor), y $z_A = y_A$.

Los puntos ubicados entre las dos líneas corresponden a un sistema de dos fases, una fase líquida y una fase gaseosa. Para ilustrar esta interpretación consideremos el efecto de la disminución de la presión en una mezcla líquida de composición *a* en la figura 6.10. Se puede disminuir la presión con el retraso del pistón (Fig. 6.11). La regla de las fases permite esta reducción en uno de los grados de libertad pues $F' = 2$ cuando $P = 1$, y aunque se determine la composición, queda un grado de libertad. Los cambios del sistema no afectan la composición total, de modo que el estado del sistema se desplaza por la línea vertical que pasa por *a*. Esta línea vertical se denomina **isopleta**, del

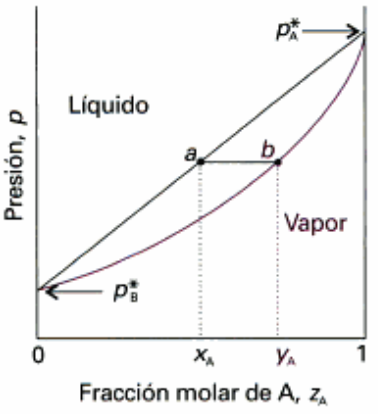


Fig. 6.9 Relación entre la presión de vapor total de una solución ideal y la fracción molar de A en el sistema. Un punto entre ambas líneas corresponde a la presencia de líquido y vapor; fuera de esta región hay una sola fase presente. La fracción molar de A se indica como z_A, como se explica en el texto.

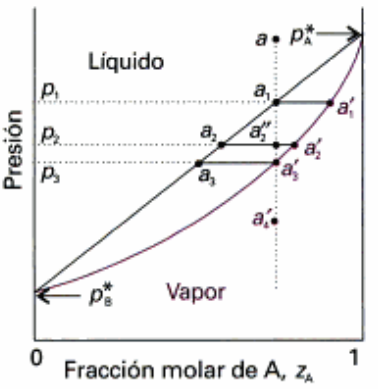


Fig. 6.10 Puntos del diagrama de presión-composición explicados en el texto. La línea vertical que pasa por *a* es un *isopleta*, una línea de composición constante del sistema.

Material protegido por derechos de autor

griego "igual cantidad". Hasta alcanzar el punto a_1 (cuando la presión se ha reducido a p_1), la muestra está formada por una única fase líquida. En a_1, el líquido puede estar en equilibrio con su vapor. El punto a_1' indica la composición de la fase gaseosa, como hemos visto. La línea que une dos puntos que representan las fases en equilibrio se denomina **línea de unión**. El líquido mantiene su composición inicial (a_1 se ubica en la isopleta de a) y podemos concluir que a esta presión prácticamente no hay vapor; sin embargo, la pequeña cantidad de vapor presente tiene composición a_1'.

Consideremos ahora el efecto de la disminución de la presión a p_2 y representemos con el punto a_2'' la nueva presión y composición total del sistema. Esta presión está por debajo de la presión de vapor del líquido original, que se evapora hasta que la presión de vapor del resto del líquido alcanza p_2. Sabemos ahora que la composición de este líquido debe ser a_2. Además, el punto a_2' ubicado en el otro extremo de la línea de unión indica la composición del vapor en equilibrio con este líquido. Nótese que ahora las dos fases están en equilibrio, y $F' = 1$ para todos los puntos ubicados entre las dos líneas; por lo tanto, para una determinada presión (como p_2) la varianza es cero, y la composición de las fases líquida y gaseosa es fija (Fig. 6.12). Si la presión disminuye a p_3, se reajusta la composición de manera similar, y los puntos a_3 y a_3' representan ahora las composiciones del líquido y del vapor, respectivamente. Este último punto corresponde a un sistema en el cual la composición del vapor es similar a la composición total, y concluimos que la cantidad de líquido presente es casi nula, y la composición de esta pequeñísima cantidad es a_3. Si la presión desciende aún más, el sistema llega al punto a_4; en esta etapa, sólo hay vapor y su composición es igual a la composición inicial total del sistema (la composición del líquido original).

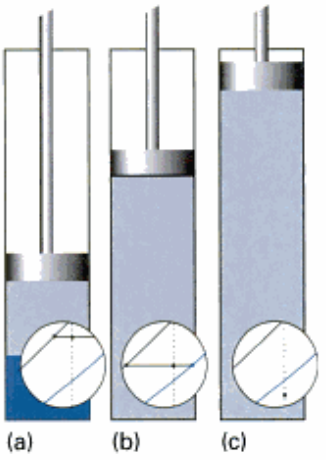


Fig. 6.11 (a) Un líquido en un recipiente está en equilibrio con su vapor. El fragmento superpuesto del diagrama de fases muestra la composición de las dos fases y sus cantidades (según la regla de la palanca). (b) Si se realiza un cambio en la presión mediante el retiro del pistón, la composición de las fases se ajusta, como lo muestra la línea de unión del diagrama de fases. (c) Al retirar el pistón la presión disminuye, y el punto en el diagrama de fases se traslada hacia la región de una fase. Todo el líquido se convierte en vapor.

(c) Regla de la palanca

Los puntos ubicados en la región de dos fases del diagrama de fases, además de indicar en forma cualitativa la presencia de líquido y vapor, representan en forma cuantitativa las cantidades relativas de cada uno. Para encontrar las cantidades relativas de dos fases α y β en equilibrio, medimos las distancias l_α y l_β en la línea de unión horizontal, y utilizamos luego la **regla de la palanca** (Fig. 6.13):

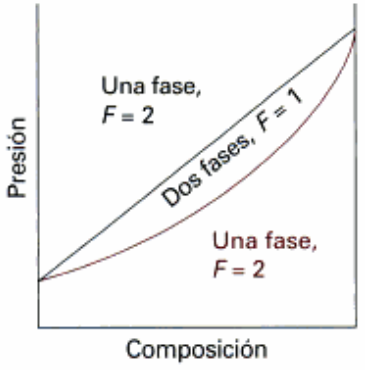


Fig. 6.12 Esquema general para la interpretación del diagrama de presión-composición (diagrama de presión de vapor).

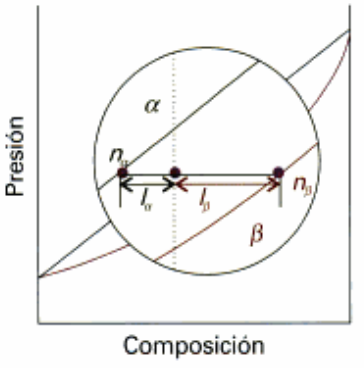


Fig. 6.13 Regla de la palanca. Las distancias l_α y l_β se utilizan para encontrar las cantidades proporcionales de las fases α (por ejemplo, vapor) y β (por ejemplo, líquido) en el equilibrio. La regla de la palanca se llama así pues una regla similar relaciona la masa en los dos extremos de una palanca con la distancia al punto de apoyo ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$ en el equilibrio).

Material protegido por derechos de autor

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \tag{6.7}$$

Aquí, n_α es la cantidad de la fase α y n_β es la cantidad de la fase β. En el caso que ilustra la figura 6.13, dado que $l_\beta \approx 2l_\alpha$, la cantidad de la fase α es aproximadamente el doble de la cantidad de la fase β.

Justificación 6.2 *Regla de la palanca*

Para comprobar la regla de la palanca escribimos $n = n_\alpha + n_\beta$ y la cantidad total de A como nz_A. La cantidad total de A es también la suma de sus cantidades en las dos fases:

$$nz_A = n_\alpha x_A + n_\beta y_A$$

Dado que también

$$nz_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A$$

si igualamos estas dos expresiones obtenemos

$$n_\alpha(x_A - z_A) = n_\beta(z_A - y_A)$$

que corresponde a la ecuación 6.7.

Ejemplo 6.1 *Uso de la regla de la palanca*

En la figura 6.10, en el punto p_1 la relación l_{vap}/l_{liq} es casi infinito para esta línea de unión, y n_{liq}/n_{vap} también es casi infinito: sólo hay restos de vapor. Si se reduce la presión a p_2, el valor de l_{vap}/l_{liq} es aproximadamente 0,3 y $n_{liq}/n_{vap} \approx 0{,}3$ y la cantidad de líquido es 0,3 veces mayor que la cantidad de vapor. Si reducimos la presión a p_3, la muestra es casi por completo gaseosa y dado que $l_{vap}/l_{liq} \approx 0$, podemos concluir que contiene sólo restos de líquido.

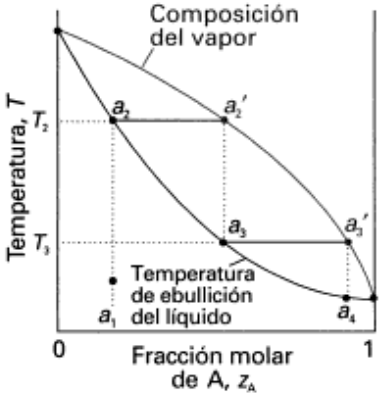


Fig. 6.14 Diagrama de temperatura-composición correspondiente a una mezcla ideal en la que el componente A es más volátil que el componente B. Por ebulliciones y condensaciones sucesivas, un líquido de composición original a_1 forma un condensado de A puro. La técnica de separación de denomina destilación fraccionada.

6.4 Diagramas de temperatura-composición

Para explicar la destilación utilizamos el **diagrama de temperatura-composición**, un diagrama de fases en el cual los límites representan la composición de las fases que están en equilibrio a distintas temperaturas (y a una presión dada, generalmente de 1 atm). En la figura 6.14 se muestra un ejemplo. Nótese que la fase líquida se representa en la parte inferior del diagrama.

(a) Destilación de mezclas

En la figura 6.14, la región ubicada entre las líneas tiene dos fases y $F' = 1$. Como siempre, F' indica que se suprimió un grado de libertad; en este caso, la presión se mantiene fija, y a una determinada temperatura las composiciones de las fases en equilibrio son fijas. Las regiones ubicadas por fuera de las líneas de fases corresponden a una única fase, $F' = 2$, y la temperatura y composición son variables independientes.

Veamos qué ocurre al calentar un líquido cuya composición es a_1. Cuando la temperatura llega a T_2, el líquido hierve. La composición del líquido es a_2 (la misma que a_1) y la del vapor (en cantidad mínima) es a_2'. El componente más volátil A (que tiene menor punto de ebullición) predomina en el vapor. A partir de la ubicación de a_2 podemos establecer la composición del vapor en el punto de ebullición, y a partir de la ubicación de la línea de unión que une a_2 y a_2' podemos encontrar la temperatura de ebullición (T_2) de la mezcla líquida original.

Material protegido por derechos de autor

En una **destilación simple**, el vapor se separa y luego se condensa. Esta técnica se utiliza para separar un líquido volátil de un soluto o sólido no volátil. En la **destilación fraccionada** se repite el ciclo de ebullición y condensación en forma sucesiva. Esta técnica se utiliza para separar líquidos volátiles. Podemos investigar los cambios que se producen si observamos qué ocurre al recalentar el primer condensado, de composición a_3. En el diagrama de fases vemos que esta mezcla hierve a T_3 y se obtiene un vapor de composición a_3', en el que predomina el componente más volátil. Se retira este vapor y la primera gota se condensa y forma un líquido de composición a_4. El ciclo se repite hasta obtener la sustancia A casi pura.

La eficiencia de la columna de fraccionamiento se expresa con el número de **platos teóricos**, el número de pasos de vaporización y condensación necesarios para alcanzar un condensado de una determinada composición a partir de un determinado destilado. Así, para alcanzar el grado de separación que muestra la figura 6.15a, la columna de fraccionamiento debe corresponder a tres platos teóricos. Para alcanzar la misma separación en el sistema de la figura 6.15b, en el que las presiones parciales de los componentes son más similares, la columna de fraccionamiento debe corresponder a cinco platos teóricos.

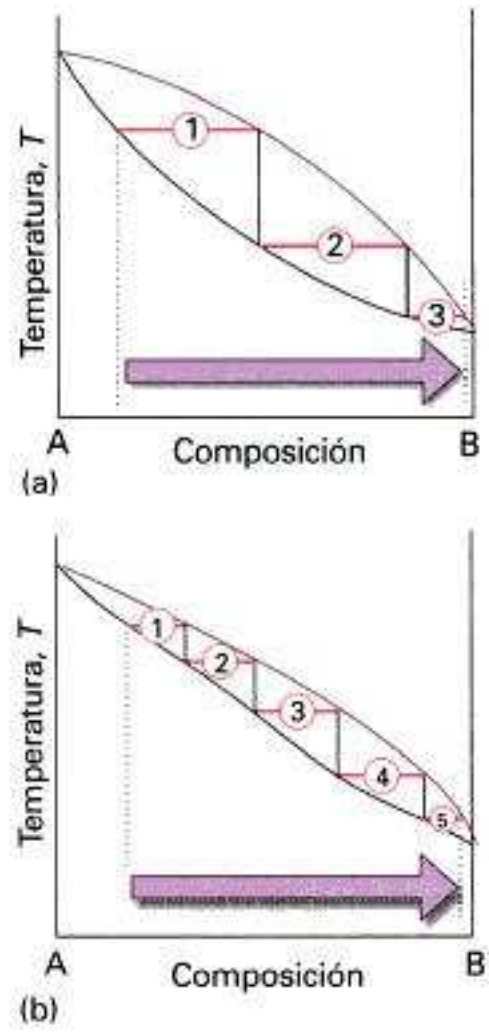


Fig. 6.15 El número de placas teóricas es el número de pasos necesarios para lograr un grado específico de separación de dos componentes de una mezcla. Los dos sistemas mostrados corresponden a (a) 3, (b) 5 placas teóricas.

(b) Azeótropos

Si bien los diagramas de fase de temperatura-composición de muchos líquidos son similares a la versión ideal de la figura 6.14, en muchos casos hay desviaciones marcadas. Cuando las interacciones favorables entre las moléculas de A y B reducen la presión de vapor de la mezcla por debajo del valor ideal, se observa un máximo en el diagrama de fases (Fig. 6.16): en efecto, las interacciones A–B estabilizan el líquido. En estos casos el exceso de energía de Gibbs, G^E (Sección 5.4) es negativa (más favorable a la mezcla que lo ideal). Las mezclas de triclorometano/propanona y de ácido nítrico/agua son ejemplos en los que se observa este comportamiento. Los diagramas de fases que muestran un valor mínimo (Fig. 6.17) indican que la mezcla está desestabilizada en relación a la solución ideal, y las interacciones A–B son desfavorables. Para esta mezcla, G^E es positiva (menos favorable a la mezcla que lo ideal), y puede haber contribuciones del efecto de entalpía y de entropía. Las mezclas de dioxano y agua y de etanol y agua son algunos ejemplos.

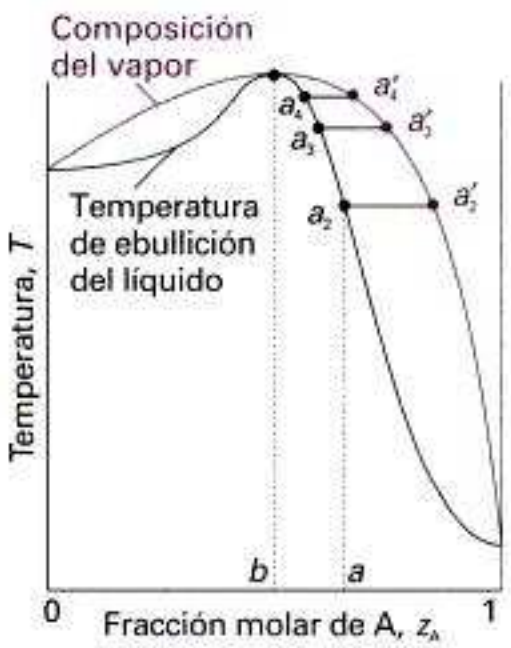


Fig. 6.16 Azeótropo de elevado punto de ebullición. Al destilar un líquido de composición a, la composición del líquido restante pasa a ser b, pero no se modifica más.

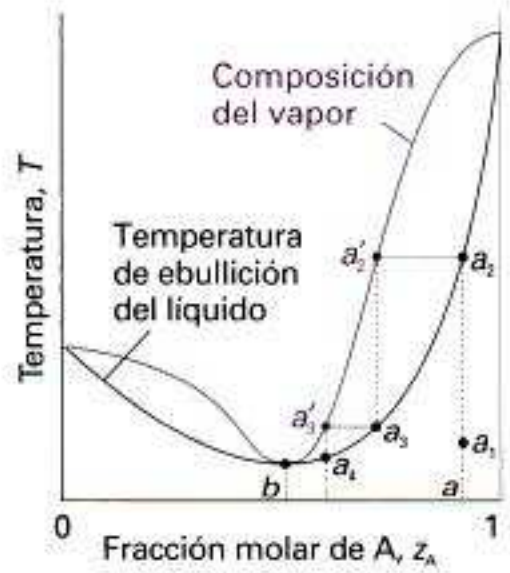


Fig. 6.17 Azeótropo de bajo punto de ebullición. Si se destila en forma fraccionada la mezcla en a, el vapor en equilibrio de la columna de fraccionamiento se traslada hacia b y luego se mantiene sin modificación.

Copyrighted material

Las desviaciones del comportamiento ideal no siempre son tan fuertes como para llevar a un máximo o un mínimo en el diagrama de fases, pero cuando lo son, esto trae consecuencias importantes para la destilación. Consideremos un líquido de composición a que se ubica a la derecha del valor máximo en la figura 6.16. El vapor (en a_2') de la mezcla en ebullición (en a_2) posee mayor cantidad de A. Si se elimina ese vapor (y se condensa en otro sitio), el líquido restante se trasladará a una composición con mayor cantidad de B, representada por a_3, y la composición del vapor en equilibrio con esta mezcla será a_3'. Al eliminar este vapor, la composición del líquido en ebullición se desplaza hacia el punto a_4, y la composición del vapor hacia a_4'. Por lo tanto, si continúa la vaporización, la composición del líquido restante se desplaza hacia B a medida que A se elimina de la mezcla. El punto de ebullición del líquido se eleva y el vapor comienza a contener mayor cantidad de B. Una vez que se ha evaporado suficiente cantidad de A y la composición del líquido es b, el vapor tiene la misma composición que el líquido. La vaporización se produce sin un cambio de composición. Esta mezcla forma un **azeótropo** (del griego, "hierve sin modificarse"). Una vez alcanzada la composición azeotrópica, no se puede separar los dos líquidos por destilación, pues el condensado tiene la misma composición que el líquido azeotrópico. Un ejemplo de formación de azeótropo es el ácido clorhídrico y el agua, que es una mezcla azeotrópica al 80 por ciento en masa de agua y hierve sin modificarse a 108,6°C.

El sistema que se ve en la figura 6.17 también es azeotrópico, pero de distinta manera. Supongamos que comenzamos con una mezcla de composición a_1, y observamos los cambios de composición del vapor que se eleva a través de la columna de fraccionamiento (un tubo de vidrio vertical que posee anillos para aumentar la superficie de contacto). La mezcla hierve en a_2 y la composición del vapor es a_2'. Este vapor se condensa en la columna y forma un líquido de igual composición (que indicamos como a_3). La composición del líquido en equilibrio con su vapor es a_3', que se condensa en lo alto del tubo y da un líquido de la misma composición, que llamamos a_4. El fraccionamiento desplaza el vapor hacia la composición azeotrópica en b, pero no más allá, y de la parte superior de la columna emerge el vapor azeotrópico. Un ejemplo de esto es la mezcla de etanol y agua, que hierve sin modificarse con un contenido de agua del 4 por ciento en masa y una temperatura de 78°C.

(c) Líquidos no miscibles

Nos referiremos por último a la destilación de dos líquidos no miscibles, como el octano y el agua. En el equilibrio, hay una diminuta cantidad de A disuelto en B y de B disuelto en A: ambos líquidos están saturados con el otro componente (Fig. 6.18a). La presión de vapor total de la mezcla es cercana a $p = p_A^* + p_B^*$. Si la temperatura aumenta al valor en el cual esta presión de vapor total iguala a la presión atmosférica, la mezcla entra en ebullición y las sustancias disueltas se separan de su solución. Sin embargo, esta ebullición produce una vigorosa agitación de la mezcla, y cada componente se satura con el otro, y la purga continúa a medida que las soluciones muy diluidas se reponen. Este contacto íntimo es esencial: dos líquidos no miscibles que se calientan en un recipiente como el de la figura 6.18b no hierven a la misma temperatura. La presencia de soluciones saturadas significa que la "mezcla" hierve a menor temperatura que cada componente por separado, ya que la ebullición comienza cuando la presión de vapor total llega a 1 atm y no cuando la presión de vapor de cada componente llega a 1 atm. Esta diferencia es la base de la **destilación de vapor**, que permite destilar algunos compuestos orgánicos insolubles en agua sensibles al calor a menor temperatura que su punto de ebullición normal. El único inconveniente es que la composición del condensado es proporcional a las presiones de vapor de los componentes, de modo que los aceites de baja volatilidad se destilan en menor cantidad.

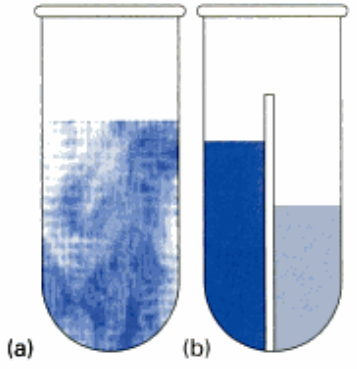


Fig. 6.18 La destilación de (a) dos líquidos no miscibles se puede considerar como (b) la unión de la destilación de los componentes separados, y la ebullición se produce cuando la suma de las presiones parciales iguala la presión externa.

Material protegido por derechos de autor

6.5 Diagramas de fase líquido-líquido

Nos referiremos ahora a los diagramas de temperatura-composición para sistemas formados por dos líquidos **parcialmente miscibles**, es decir, que no se mezclan en todas las proporciones a cualquier temperatura. Un ejemplo es la mezcla de hexano y nitrobenceno. Se aplican los mismos principios de interpretación que a los diagramas líquido-vapor. Cuando $P = 2$, $F' = 1$ (F' indica la adopción de presión constante), y la elección de una temperatura implica que la composición de las fases líquidas no miscibles es fija. Para $P = 1$ (que corresponde a un sistema en el que los dos líquidos están completamente mezclados), podemos ajustar la temperatura y la composición.

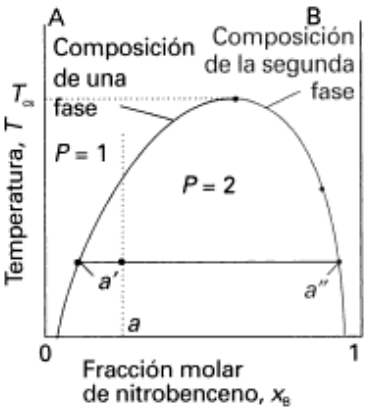


Fig. 6.19 Diagrama de temperatura-composición de hexano y nitrobenceno a 1 atm. La región ubicada por debajo de la curva corresponde a las composiciones y temperaturas a las que los líquidos son parcialmente miscibles. La temperatura crítica superior, T_{cs}, es la temperatura por encima de la cual los dos líquidos son miscibles en cualquier proporción.

(a) Separación de fases

Supongamos que agregamos una pequeña cantidad de un líquido B a una muestra de otro líquido A a temperatura T'. Se disuelve por completo y el sistema binario pasa a tener una sola fase. Al agregar más B, llega un momento en el que éste no se disuelve más. La muestra ahora está formada por dos fases en equilibrio ($P = 2$), la más abundante está formada por A saturado con B, y la menos abundante por trazas de B saturado con A. En el diagrama de temperatura-composición de la figura 6.19, el punto a' representa la composición de la primera y el punto a'' la composición de la segunda. Las cantidades relativas de ambas fases están dadas por la regla de la palanca.

Al agregar más B, A se disuelve levemente en esta sustancia. Las composiciones de las dos fases en equilibrio siguen siendo a' y a'' pues $P = 2$ implica que $F = 0$, y por lo tanto que las composiciones de las fases no varían a temperatura y presión fijas. Sin embargo, la cantidad de una fase aumenta a expensas de la otra. Se llega a un estadio en el que hay suficiente B como para disolver la totalidad de A, y el sistema se revierte a una sola fase. Al agregar más cantidad de B se diluye la solución, y a partir de ahí hay una sola fase.

La composición de las dos fases en el equilibrio varía con la temperatura. Para hexano y nitrobenceno, la elevación de la temperatura aumenta la miscibilidad. El sistema de dos fases se vuelve menos extensivo, pues cada fase en equilibrio posee mayor cantidad del componente menor: la fase rica en A posee mayor cantidad de B y la fase rica en B posee mayor cantidad de A. Si repetimos las observaciones a distintas temperaturas y dibujamos el contorno de la región de dos fases, podemos construir un diagrama de fases completo.

Ejemplo desarrollado 6.2 *Interpretación de un diagrama de fases líquido-líquido*

Se prepara una mezcla de 50 g de hexano (0,59 mol C_6H_{14}) y 50 g de nitrobenceno (0,41 mol de $C_6H_5NO_2$) a 290 K. ¿Cuál es la composición de las fases y sus proporciones? ¿A qué temperatura se debe calentar la muestra para obtener una única fase?

Método La composición de las fases en equilibrio está dada por los puntos de intersección entre la línea de unión que representa la temperatura y el límite de fases. Las proporciones están dadas por la regla de la palanca (ecuación 6.7). Para hallar la temperatura a la cual los componentes son miscibles por completo se sigue la isopleta hacia arriba y se busca la temperatura a la cual penetra en la región de una fase en el diagrama de fases.

Respuesta Indicamos el hexano con H y el nitrobenceno con N; utilizamos la figura 6.20, que es una versión simplificada de la figura 6.19. El punto $x_N = 0{,}41$, $T = 290$ K se encuentra en la región de dos fases del diagrama de fases. La línea de unión

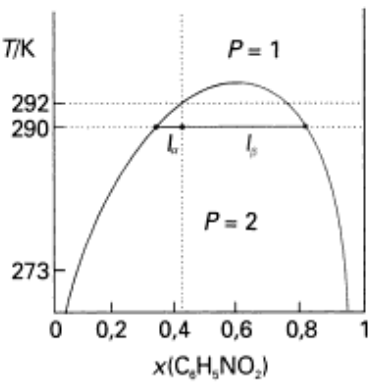


Fig. 6.20 Diagrama de temperatura-composición de hexano y nitrobenceno a 1 atm, con los puntos y longitudes explicadas en el texto.

Material protegido por derechos de autor

horizontal corta el límite de fases en $x_N = 0,35$ y $x_N = 0,83$, y éstas son las composiciones de las dos fases. Según la regla de la palanca, la relación entre las cantidades de cada fase es igual a la relación entre las distancias l_α y l_β:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0,83 - 0,41}{0,41 - 0,35} = \frac{0,42}{0,06} = 7$$

Es decir, la fase rica en hexano es unas 7 veces más abundante que la fase rica en nitrobenceno. Al calentar la muestra a 292 K, ésta entra en la región de una fase.

El diagrama de fases se construyó en forma experimental, por lo tanto estas conclusiones no se basan en suposiciones acerca del comportamiento ideal. Si el sistema se sometiera a distinta presión, éstas se modificarían.

Autoevaluación 6.2 Repita el problema para 50 g de hexano y 100 g de nitrobenceno a 273 K. [$x_N = 0,09$ y 0,95 en una relación 1:1,3; 294 K]

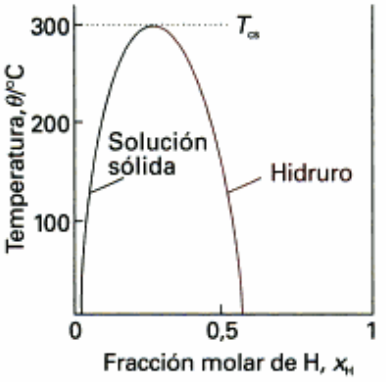


Fig. 6.21 Diagrama de fases del paladio y del hidruro de paladio, que presenta una temperatura crítica superior de 300°C.

(b) Temperaturas críticas de solución

La **temperatura crítica superior de solución**, T_{cs}, es la máxima temperatura a la cual se produce la separación de fases. Por encima de esta temperatura, ambos componentes son totalmente miscibles. Esto se debe a que el mayor movimiento térmico supera la energía potencial que tiende a mantener juntas las moléculas de un mismo tipo. Un ejemplo es el sistema de nitrobenceno y hexano de la figura 6.19. El sistema de paladio e hidrógeno es un ejemplo de solución sólida, que presenta dos fases, una solución sólida de hidrógeno en paladio y un hidruro de paladio, por debajo de los 300°C, pero forma una única fase a temperaturas más elevadas (Fig. 6.21).

La interpretación termodinámica de la temperatura crítica superior de solución se centra en la energía de Gibbs de mezcla y su variación con la temperatura. Vimos en la sección 5.4 que, en un modelo simple de una solución real, la energía de Gibbs de mezcla se comporta como en la figura 5.20. Si el parámetro β, introducido en la ecuación 5.30 es mayor que 2, la energía de Gibbs de mezcla tiene dos mínimos (Fig. 6.22). Como consecuencia, para $\beta > 2$ se espera una separación de fases. El mismo modelo muestra que las composiciones correspondientes a los mínimos se obtienen buscando las condiciones para las cuales $\partial\Delta_{mez}G/\partial x = 0$, y una simple manipulación de la ecuación 5.31 muestra que debemos resolver

$$\ln\frac{x}{1-x} + \beta(1-2x) = 0$$

Las soluciones se representan en la figura 6.23. Vemos que al disminuir β, que puede interpretarse como un aumento de la temperatura siempre que las fuerzas intermoleculares se mantengan constantes, los dos mínimos se desplazan juntos y se unen para $\beta = 2$.

En algunos sistemas existe una **temperatura crítica inferior de solución**, T_{ci}, por debajo de la cual se mezclan en cualquier proporción y por encima forman dos fases. Un ejemplo es agua y trietilamina (Fig. 6.24). A bajas temperaturas, ambos componentes son más miscibles pues forman complejos débiles; a temperaturas más elevadas son menos miscibles pues los complejos se rompen.

Algunos sistemas tienen temperaturas críticas de solución superior e inferior. Esto se debe a que al separarse los complejos débiles y producirse una mezcla parcial, el movimiento térmico a mayor temperatura homogeneiza nuevamente la mezcla, como en el caso de los líquidos comunes parcialmente miscibles. El ejemplo más conocido es la nicotina y el agua, que son parcialmente miscibles entre 61°C y 210°C (Fig. 6.25).

Comentario 6.2
Esta expresión es un ejemplo de ecuación trascendental, una ecuación cuya solución no se puede expresar en forma exacta. Se pueden encontrar soluciones numéricas mediante programas matemáticos, o bien gráficas, mediante la representación de los dos términos por separado e identificando los puntos de intersección al variar β.

Comentario 6.3
La temperatura crítica superior de solución y la temperatura crítica inferior de solución se denominan también "temperatura consoluta superior" y "temperatura consoluta inferior", respectivamente.

Material protegido por derechos de autor

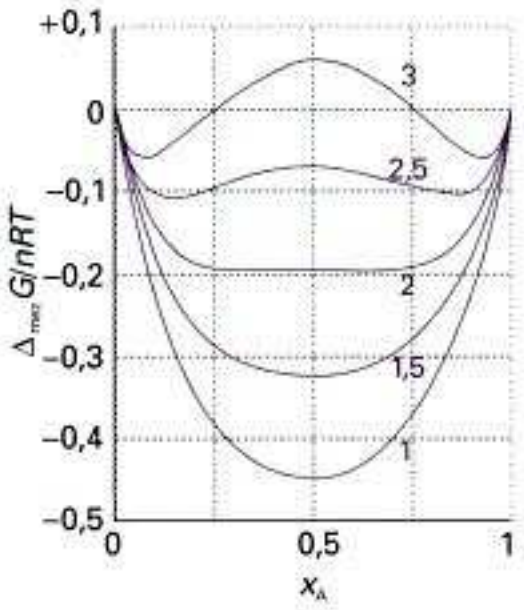


Fig. 6.22 Variación de la energía de Gibbs de mezcla con la temperatura de un sistema parcialmente miscible a bajas temperaturas. Un sistema cuya composición se encuentra en la región $P = 2$ forma dos fases cuyas composiciones corresponden a los dos mínimos locales de la curva. Este ejemplo es un duplicado de la figura 5.20.

Exploración A partir de la ecuación 5.31, escriba una expresión para T_{min}, la temperatura a la cual $\Delta_{mez}G$ es mínimo, en función de β y de x_A. Luego represente T_{min} en función de x_A para distintos valores de β. Dé una interpretación física para los máximos y mínimos observados en estas representaciones.

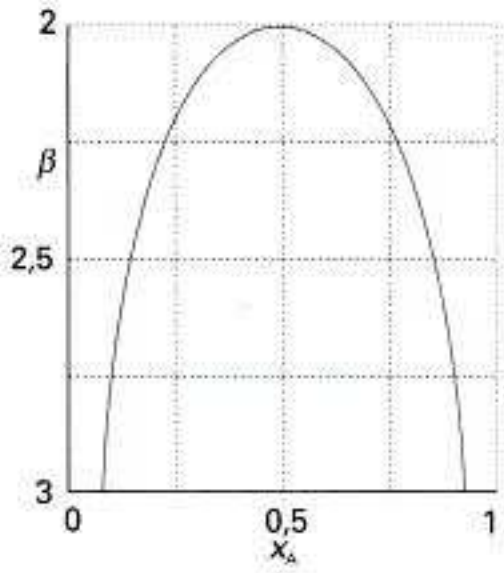


Fig. 6.23 Ubicación del límite de fases en base al modelo del parámetro β introducido en la sección 5.4.

Exploración Utilizando un programa matemático o una hoja de cálculo electrónico, genere la representación de β en función de x_A por uno de estos dos métodos; (a) resuelva la ecuación trascendental $\ln\{(x/(1-x)\} + \beta(1-2x) = 0$ en forma numérica, o (b) represente el primer término de la ecuación trascendental en función del segundo e identifique los puntos de intersección al modificar β.

Fig. 6.24 Diagrama de temperatura-composición de agua y trietilamino. Este sistema presenta una temperatura crítica inferior de 292 K. Se indica la interpretación de los límites.

(c) Destilación de líquidos parcialmente miscibles

Supongamos que tenemos dos líquidos parcialmente miscibles que forman un azeótropo de bajo punto de ebullición. Esta combinación es bastante frecuente pues ambas propiedades reflejan la tendencia de los dos tipos de moléculas a evitarse entre sí. Hay dos posibilidades: una de ella es que los líquidos se vuelvan completamente miscibles antes de la ebullición; la otra es que la ebullición se produzca antes de que se complete la mezcla.

En la figura 6.26 se muestra el diagrama de fases de dos componentes que se vuelven completamente miscibles antes de su ebullición. La destilación de una mezcla de composición a_1 produce un vapor de composición b_1, que se condensa en una solución completamente miscible de una sola fase de composición b_2. La separación de fases se produce sólo cuando el destilado se enfría hasta un punto en la región líquida de dos fases, como b_3. Esta descripción se aplica solo para la primera gota del destilado. Si continúa la destilación, la composición del líquido restante varía. Por último, cuando se ha evaporado y condensado la mezcla completa, la composición vuelve a ser a_1.

En la figura 6.27 se muestra la segunda posibilidad, en la que no existe temperatura crítica superior de la solución. A partir de un líquido de composición inicial a_1 se obtiene un destilado de composición b_3 que es una mezcla de dos fases. Una fase tiene composición b_3' y la otra tiene composición b_3''.

Es interesante el comportamiento de un sistema cuya composición se representa por la isopleta e en la figura 6.27. Un sistema de composición e_1 forma dos fases, que persisten (pero en proporciones variables) hasta el punto de ebullición en e_2. El vapor de esta mezcla tiene la misma composición que el líquido (el líquido es un azeótropo).

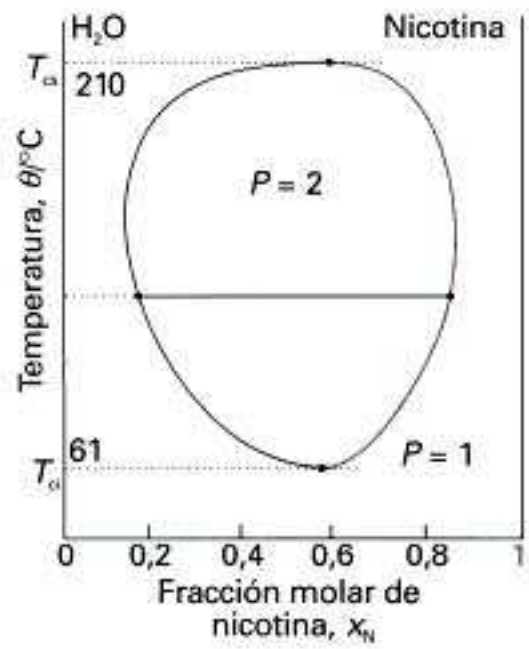


Fig. 6.25 Diagrama de temperatura-composición de agua y nicotina, que tiene temperatura crítica superior e inferior. Nótense las temperaturas elevadas del líquido (en especial del agua): el diagrama corresponde a una muestra bajo presión.

Copyrighted material

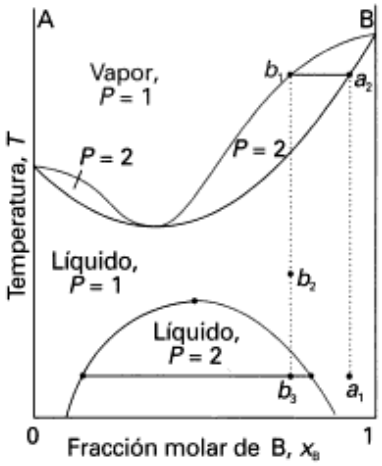


Fig. 6.26 Diagrama de temperatura-composición de un sistema binario en el cual la temperatura crítica superior es menor al punto de ebullición para cualquier composición. La mezcla forma un azeótropo de bajo punto de ebullición.

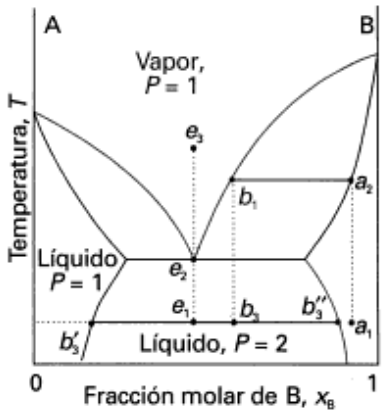


Fig. 6.27 Diagrama de temperatura-composición de un sistema binario en el cual se produce la ebullición antes de que los dos líquidos sean completamente miscibles.

De manera similar, de la condensación de un vapor de composición e_3 se obtiene un líquido de dos fases de igual composición. A temperatura fija, la mezcla se evapora y se condensa como una sustancia única.

Ejemplo desarrollado 6.3 *Interpretación de un diagrama de fases*

Determine los cambios que ocurren cuando se hierve una mezcla de composición $x_B = 0{,}95$ (a_1) como en la figura 6.28 y se condensa el vapor.

Método El área en la que se encuentra el punto indica el número de fases; la composición de las fases está dada por los puntos en las intersecciones de la línea de unión horizontal con los límites de la fase; las cantidades relativas están dadas por la regla de la palanca (ecuación 6.7).

Respuesta El punto inicial se encuentra en la región de una fase. Al calentarse, hierve a 350 K (a_2) y se forma un vapor de composición $x_B = 0{,}66$ (b_1). En el líquido predomina el componente B, y se evapora la última gota (de B puro) a 390 K. Por lo tanto, el intervalo de ebullición del líquido es de 350 a 390 K. El vapor inicial tiene una composición $x_B = 0{,}66$. Esta composición se mantendría si la muestra fuese muy grande, pero en una muestra finita se desplaza a valores mayores y por último a $x_B = 0{,}95$. Al enfriar el destilado nos desplazamos por la isopleta $x_B = 0{,}66$. A 330 K, por ejemplo, la composición de la fase líquida es $x_B = 0{,}87$, la fase gaseosa $x_B = 0{,}49$; sus proporciones relativas son 1:3. A 320 K la muestra está formada por tres fases: una fase gaseosa y dos fases líquidas. La composición de las fases líquidas es $x_B = 0{,}30$ y $x_B = 0{,}80$ y la relación es 0,62:1. Si continúa el enfriamiento el sistema se desplaza hacia la región de dos fases, y a 298 K las composiciones son 0,20 y 0,90 con una relación 0,82:1. Si se hierve el destilado, en su composición predomina B. Cuando se ha condensado la última gota, la composición de fases es la misma que al comienzo.

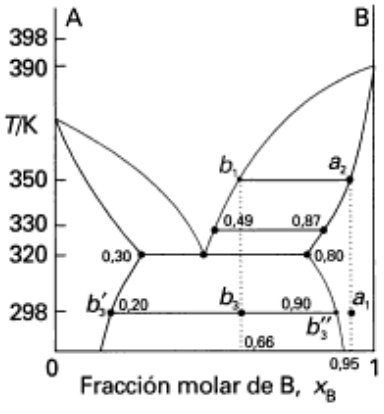


Fig. 6.28 Los puntos del diagrama de fases de la figura 6.27 se explican en el Ejemplo desarrollado 6.3.

Autoevaluación 6.3 Repita la explicación, a partir del punto $x_B = 0{,}4$, $T = 298$ K.

Material protegido por derechos de autor

6.6 Diagramas de fase líquido-sólido

Los diagramas de temperatura-composición para mezclas sólidas sirven de guía para el diseño de importantes procesos industriales, como la fabricación de pantallas de cristal líquido y semiconductores. En esta sección nos ocuparemos de sistemas que tienen fase sólida y líquida a temperaturas por debajo del punto de ebullición.

Consideremos el líquido de dos componentes de composición a_1 de la figura 6.29. Los cambios que se producen se pueden expresar de la siguiente manera.

1. $a_1 \rightarrow a_2$. El sistema entra en la región de dos fases "Líquido + B". El sólido B puro comienza a eliminarse de la solución y en el líquido restante predomina A.

2. $a_2 \rightarrow a_3$. Aumentan las formas sólidas, y la regla de la palanca nos indica las cantidades relativas de sólidos y líquidos (en equilibrio). En esta etapa hay aproximadamente la misma cantidad de cada uno. En la fase líquida hay mayor cantidad de A que antes (su composición está dada por b_3), pues parte de B se ha depositado.

3. $a_3 \rightarrow a_4$. Al final de este paso, hay menor cantidad de líquido que en a_3 y su composición es e. Este líquido se congela y se obtiene un sistema de dos fases de B puro y A puro.

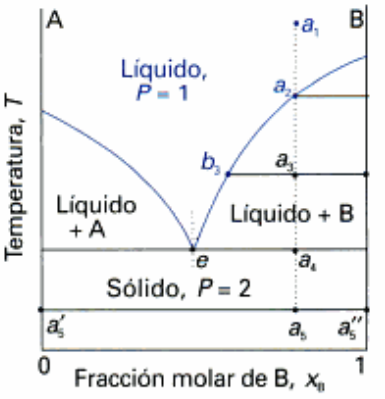


Fig. 6.29 Diagrama de fases de temperatura-composición de dos sólidos prácticamente inmiscibles y sus líquidos, completamente miscibles. Nótese la similitud con la figura 6.27. La isopleta que atraviesa e corresponde a la composición eutéctica, la mezcla con menor punto de fusión.

(a) Eutécticos

La isopleta en e de la figura 6.29 corresponde a la composición **eutéctica** (del griego, "de fácil fusión"), la mezcla con más bajo punto de fusión. Un líquido de composición eutéctica se congela a una única temperatura, sin que se depositen previamente los sólidos A o B. Un sólido de composición eutéctica funde, sin cambiar su composición, a la menor temperatura de cualquier mezcla. En las soluciones cuya composición está a la derecha de e se deposita B a medida que se enfrían, y en la soluciones que están a la izquierda de e se deposita A: sólo la mezcla eutéctica (además de A puro y B puro) solidifica a una temperatura única definida ($F' = 0$ cuando $C = 2$ y $P = 3$) sin que se separe alguno de los componentes en forma gradual del líquido.

Un eutéctico de importancia técnica es la barra de estaño para soldadura, cuya masa está compuesta por 67 por ciento de estaño y 33 por ciento de plomo, y funde a 183°C. El eutéctico formado por 23 por ciento de NaCl y 77 por ciento de H_2O en masa, funde a –21,1°C. Si agregamos sal al hielo en condiciones isotérmicas (por ejemplo, al esparcirla sobre un camino nevado), la mezcla funde si la temperatura es mayor de –21,1°C (se ha alcanzado la composición eutéctica). Si agregamos sal al hielo en condiciones adiabáticas (por ejemplo, en un frasco al vacío) el hielo funde, y al hacerlo absorbe calor del resto de la mezcla. La temperatura del sistema disminuye; al agregar más sal el enfriamiento continúa hasta alcanzar la temperatura eutéctica. En la mayoría de los sistemas de aleación binaria se forma un eutéctico, y es de gran importancia para la microestructura de los materiales sólidos. Un sólido eutéctico es un sistema de dos fases, que cristaliza en una mezcla casi homogénea de microcristales. Las dos fases microcristalinas se pueden distinguir al microscopio y mediante técnicas estructurales como difracción de rayos X (Capítulo 20).

El análisis térmico es un modo práctico muy útil para detectar eutécticos. Para utilizarlo, consideramos la velocidad de enfriamiento de la isopleta que pasa por a_1 en la figura 6.29. El líquido se enfría en forma estable hasta alcanzar a_2, en que comienza a depositarse B (Fig. 6.30). La solidificación de B es exotérmica y retarda el enfriamiento. Cuando el líquido restante llega a la composición eutéctica la temperatura se mantiene constante ($F' = 0$) hasta que se solidifica toda la muestra: esta región de temperatura constante es la detención eutéctica. Si la composición eutéctica inicial del líquido es e, el líquido se enfría en forma estable hasta la temperatura de congelamiento

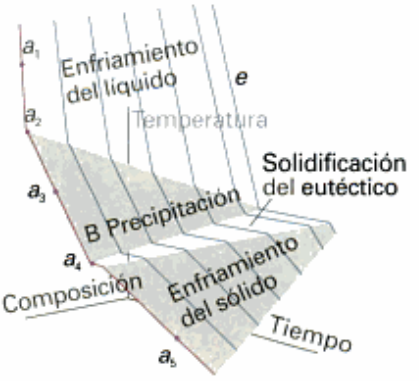


Fig. 6.30 Curvas de enfriamiento del sistema de la figura 6.29. En la isopleta a la velocidad de enfriamiento disminuye en a_2 pues se deposita B sólido de la solución. En a_4 hay una detención completa mientras se solidifica el eutéctico. Esta detención es mayor para la isopleta del eutéctico, e. La detención del eutéctico es menor para composiciones por encima de e (con mayor cantidad de A). Las curvas de enfriamiento se utilizan para construir el diagrama de fases.

Material protegido por derechos de autor

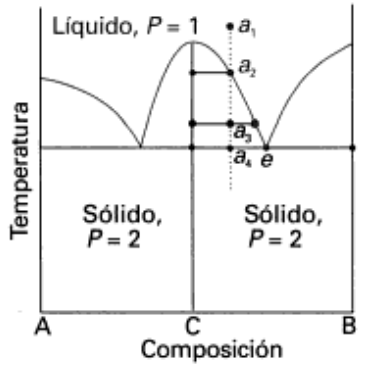


Fig. 6.31 Diagrama de fases de un sistema en el cual A y B reaccionan formando un compuesto C = AB. Este es la suma de dos versiones de la figura 6.29 en cada mitad del diagrama. El constituyente C es un compuesto real, no una mezcla equimolar.

del eutéctico, en la que se produce una **detención eutéctica** prolongada mientras se solidifica la muestra completa (como al congelarse un líquido puro).

Las curvas de enfriamiento a distintas composiciones nos indican la estructura del diagrama de fases. El límite sólido-líquido está dado por los puntos en los que varía la velocidad de enfriamiento. La detención eutéctica más prolongada indica la ubicación de la composición eutéctica y su temperatura de fusión.

(b) Sistemas reaccionantes

Muchas mezclas binarias reaccionan formando compuestos. Algunos ejemplos de importancia tecnológica son los semiconductores III/V, como el sistema de galio y arsénico, que forma el compuesto GaAs. Este sistema tiene tres constituyentes, pero sólo dos componentes, pues el GaAs se forma a partir de la reacción Ga + As $\rightleftharpoons$ GaAs. Analicemos algunos principios involucrados en un sistema que forma un compuesto C que también forma mezclas eutécticas con las especies A y B (Fig. 6.31).

Un sistema preparado a partir de la mezcla de un exceso de B con A está formado por C y B no reaccionante. Se trata de un sistema binario B, C, que suponemos que forma un eutéctico. El principal cambio del diagrama de fase eutéctico de la figura 6.29 es que todo el diagrama de fases está comprimido en el rango de composiciones ubicado entre cantidades iguales de A y B ($x_B = 0{,}5$, marcado con C en la figura 6.31) y B puro. La interpretación de la información en el diagrama se obtiene del mismo modo que en la figura 6.32. El compuesto C es el sólido que se deposita a lo largo de la isopleta *a* con el enfriamiento. Al descender la temperatura por debajo de a_4 se forman dos fases sólidas, una es C y la otra B. El compuesto C puro se funde en forma **congruente**, es decir, el líquido que se forma tiene la misma composición que el compuesto sólido.

(c) Fusión incongruente

En algunos casos el compuesto C no es estable en la fase líquida. Un ejemplo es la aleación de N_2K, que se mantiene sólo en estado sólido (Fig. 6.32). Veamos qué sucede al enfriarse el líquido en a_1:

1. $a_1 \rightarrow a_2$. Se deposita parte del Na sólido y en el líquido restante hay mayor cantidad de K.

2. $a_2 \rightarrow$ inmediatamente por debajo de a_3. Toda la muestra está en estado sólido, y está formada por Na sólido y Na_2K sólido.

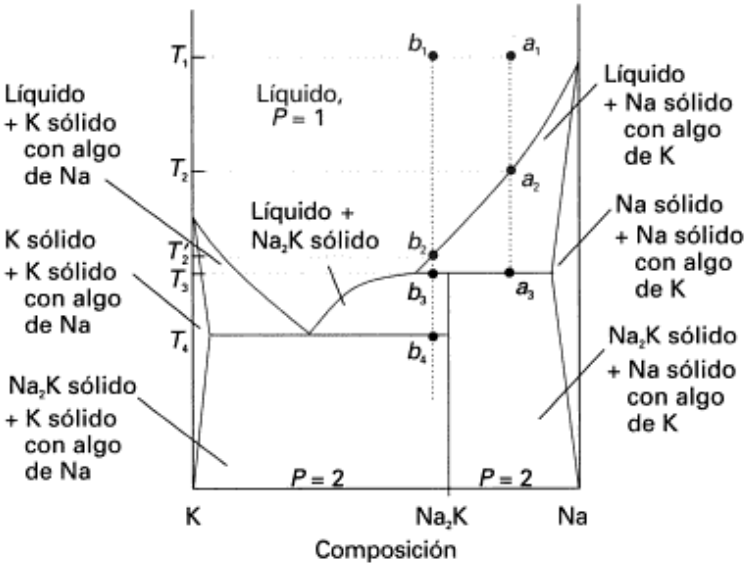


Fig. 6.32 Diagrama de fases de un sistema real (sodio y potasio) como el que se observa en la figura 6.35, pero con dos diferencias. Una es que el compuesto es Na_2K, que corresponde a A_2B y no AB como en ese ejemplo. La segunda es que el compuesto existe sólo en estado sólido, no líquido. La transformación del compuesto en su punto de fusión es un ejemplo de fusión incongruente.

Material protegido por derechos de autor

Consideremos ahora la isopleta que pasa por b_1:

1. $b_1 \rightarrow b_2$. No hay cambios obvios hasta llegar al límite de fases en b_2, cuando comienza a depositarse Na sólido.

2. $b_2 \rightarrow b_3$. Se deposita Na sólido, pero en b_3 se produce una reacción y se forma Na_2K: este compuesto está formado por átomos de K que difunden en Na sólido.

3. b_3. En b_3 hay tres fases en equilibrio mutuo: el líquido, el compuesto Na_2K y Na sólido. La línea horizontal que representa el equilibrio entre estas tres fases se llama **línea peritéctica.**

En esta etapa, la mezcla de Na/K líquido está en equilibrio con una pequeña cantidad de Na_2K sólido, pero aún no se forma un compuesto líquido.

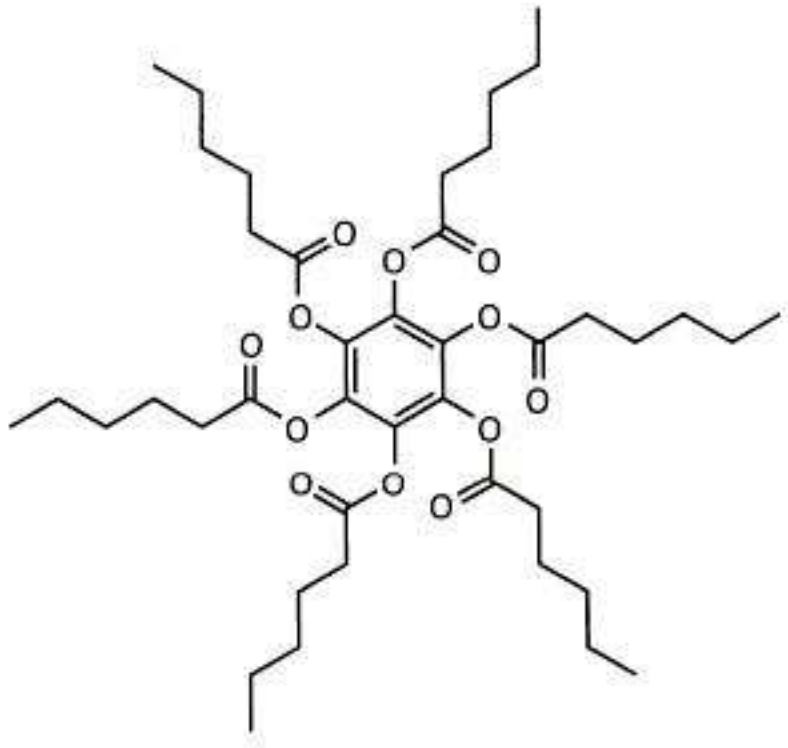
4. $b_3 \rightarrow b_4$. Al continuar el enfriamiento aumenta la cantidad de compuesto sólido, hasta que en b_4 el líquido alcanza su composición eutéctica. Se solidifica y forma un sólido de dos fases que consiste en K sólido y Na_2K sólido.

Si se recalienta el sólido, la secuencia de eventos se invierte. No se forma Na_2K líquido en ningún estadio pues es demasiado inestable como para mantenerse en estado líquido. Esta conducta es un ejemplo de **fusión incongruente**, en la que un compuesto funde en sus componentes sin formar una fase líquida.

IMPACTO EN LA CIENCIA DE LOS MATERIALES
I6.1 Cristales líquidos

La fase intermedia entre sólido y líquido se denomina *mesofase*. Las mesofases son muy importantes en biología, y se observan en bicapas de lípidos y en sistemas vesiculares. Una mesofase se forma cuando las moléculas tienen formas no esféricas, por ejemplo, largas y delgadas (1) o discoideas (2). Al derretirse el sólido, se retienen algunos aspectos del orden de largo alcance característico de los sólidos, y la nueva fase puede ser un *cristal líquido*, una sustancia con orden de largo alcance imperfecto similar al líquido al menos en una dirección espacial pero orden posicional u orientacional en otra dirección. Los *cristales líquidos calamíticos* (del griego, "caña") están formados por moléculas largas y delgadas, y los *cristales líquidos discóticos* están formados por moléculas

1



2

Copyrighted material

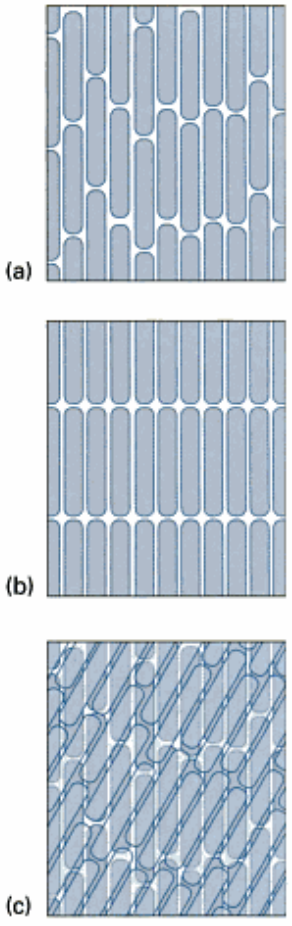


Fig. 6.33 Disposición de las moléculas en (a) la fase nemática, (b) la fase esméctica y (c) la fase colestérica de un cristal líquido. En la fase colestérica, las capas se apilan y la disposición de las moléculas es helicoidal.

discoides. Un cristal líquido *termotrópico* presenta una transición a la fase líquida cristalina al cambiar la temperatura. Un cristal líquido *liotrópico* es una solución que sufre una transición a la fase líquida cristalina al cambiar su composición.

Un tipo de orden de largo alcance retenido da origen a una *fase esméctica* (del griego, "jabonoso"), en la que las moléculas se alinean en capas (véase figura 6.33). Otras sustancias, y algunos cristales líquidos esmécticos a temperaturas más elevadas, carecen de estructura en capas pero mantienen una alineación paralela; esta mesofase se denomina fase *nemática* (del griego, "hilo", que se refiere a la estructura defectuosa que se observa en la fase). En la fase *colestérica* (del griego, "bilis sólida"), las moléculas se ubican en láminas con ángulos que varían levemente entre cada una. Es decir, forman estructuras helicoidales cuya orientación depende de la temperatura. Como consecuencia, los cristales líquidos colestéricos difractan la luz y sus colores dependen de la temperatura. Las moléculas discoides como (2) pueden formar mesofases nemáticas y *columnares*. En esta última, los anillos aromáticos están apilados uno sobre otro y separados por distancias muy pequeñas (menores de 0,5 nm).

Las propiedades ópticas de los cristales líquidos nemáticos son anisotrópicas, es decir que dependen de la orientación relativa de la unión de las moléculas con respecto a la polarización del rayo de luz incidente. Los cristales líquidos nemáticos responden también de manera especial a los campos eléctricos. Estas propiedades eléctricas y ópticas únicas son la base del funcionamiento de las pantalla de cristal líquido. En una pantalla de cristal líquido "nemático enrollado", el cristal líquido está sostenido entre dos placas planas que están a una distancia de 10 µm entre sí. La superficie interna de cada placa está cubierta por un material conductor transparente, como el óxido de indio-estaño. La superficie de las placas hacen que el cristal adopte una orientación particular en su interfase, y se ubican a 90° una de otra pero a 270° en una disposición "superrotada". El montaje completo se coloca entre dos filtros ópticos polarizadores que permiten el pasaje de luz de un plano de polarización específico. La luz incide a través del polarizador externo, luego rota su plano de polarización al atravesar el nemático enrollado y atravesará el segundo polarizador, si la disposición de éste lo permite. Si se aplica una diferencia de potencial a través de la celda, se pierde la disposición helicoidal, el plano de luz no rota y la luz será bloqueada por el segundo polarizador.

Si bien existen muchos materiales cristalinos líquidos, es difícil lograr valores de temperatura tecnológicamente útiles para la existencia de la mesofase. Esta dificultad se puede superar utilizando mezclas. En la figura 6.34 se muestra un ejemplo del tipo de diagrama de fase que se obtiene. Como vemos, la mesofase existe en un intervalo de temperaturas más amplio que el de cada sustancia líquida cristalina por separado.

IMPACTO EN LA CIENCIA DE LOS MATERIALES
I6.2 Ultrapureza e impureza controlada

Los avances tecnológicos requieren el uso de materiales de extrema pureza. Por ejemplo, los dispositivos de semiconductores están formados por silicio o germanio casi puros dopados con impurezas en cantidades controladas con precisión. Para que estos materiales operen con éxito, es necesario mantener el nivel de impurezas por debajo de 1 ppb (1 parte en 10^9, que corresponde a 1 mg de impurezas en 1 t (10^3 kg) de material, algo así como un granito de sal en 5 t de azúcar).

En la técnica de *refinamiento de zona* la muestra tiene forma de cilindro delgado. Este cilindro se calienta en una zona delgada similar a un disco, que barre la muestra de un extremo al otro. La zona líquida acumula las impurezas a medida que avanza. En la práctica, un tren de zonas cálidas y frías barre repetidamente la muestra de un extremo al otro, como se ve en la figura 6.35. La zona ubicada en el extremo de la muestra es el colector de impurezas: luego del calentamiento, esta se enfría y forma un sólido sucio que se descarta.

Material protegido por derechos de autor

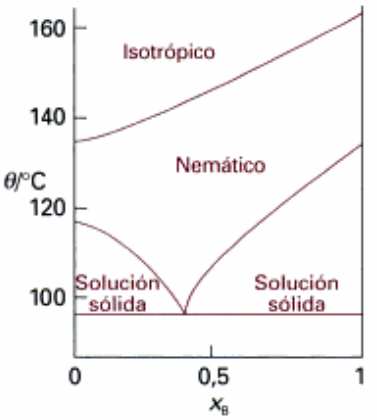


Fig. 6.34 Diagrama de fases a 1 atm para un sistema binario de dos sustancias líquido cristalinas, 4-4′-dimetoxiazoxibenceno (A) y 4,4′-dietoxiazoxibenceno (B).

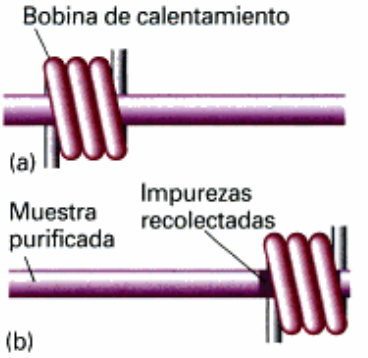


Fig. 6.35 Procedimiento de refinamiento de zona. (a) Al comienzo se distribuyen las impurezas de manera uniforme en toda la muestra. (b) Una vez que una zona fundida se ha desplazado por la varilla, las impurezas se concentran más del lado derecho. En la práctica, la zona fundida se hace pasar varias veces por la varilla, de izquierda a derecha.

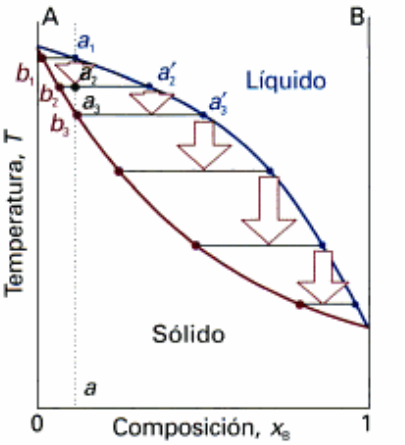


Fig. 6.36 El diagrama binario de temperatura-composición se puede utilizar para explicar el refinamiento de zonas, como se explica en el texto.

La técnica utiliza las propiedades del sistema cuando no está en equilibrio. Se basa en que las impurezas son más solubles en la muestra líquida que en la sólida, y las barre haciendo pasar una zona líquida en forma repetida de un extremo al otro a lo largo de la muestra. El diagrama de fases de la figura 6.36 explica en parte este proceso. Supongamos que tenemos un líquido (que representa la zona del material fundido) sobre la isopleta que atraviesa a, y lo dejamos enfriar sin que la muestra completa llegue al equilibrio. Si la temperatura desciende a a_2 se deposita un sólido de composición b_2 y el líquido restante (la zona hacia la que se trasladó el calentador) está en a'_2. Al enfriar el líquido sobre la isopleta que atraviesa a'_2 se deposita un sólido de composición b_3 y queda líquido en a'_3. El proceso continúa hasta que la última gota de líquido que se solidifica está muy contaminada con B. Tenemos diariamente pruebas de que los líquidos impuros se congelan de esta manera. Por ejemplo, un cubo de hielo es más claro en la superficie y más turbio cerca del centro: el agua que se utiliza para hacer hielo contiene aire disuelto; se congela desde la parte externa hacia el centro, y el aire se acumula en la fase líquida restante. No puede salir del interior del cubo, y al congelarse se ocluye el aire en una nube de pequeñas burbujas.

La nivelación por zona es una modificación del refinamiento de zona. Se utiliza para introducir cantidades controladas de impurezas (por ejemplo, de indio en germanio). Se coloca una muestra rica en la sustancia a agregar al comienzo de la muestra principal, y se deja derretir. Se arrastra la zona en forma repetida en ambas direcciones a través de la muestra, en donde se deposita la impureza con una distribución uniforme.

Listado de conceptos clave

- ☐ 1. Una fase es un estado de la materia que se mantiene uniforme tanto en su composición química como en su estado físico.
- ☐ 2. Un constituyente es una especie química (un ión o una molécula). Un componente es un constituyente del sistema químicamente independiente.
- ☐ 3. La varianza F, o grados de libertad, es el número de variables intensivas que se pueden modificar en forma independiente sin alterar el número de fases en equilibrio.
- ☐ 4. La regla de las fases establece que $F = C - P + 2$.

Material protegido por derechos de autor

☐ 5. El análisis térmico es una técnica que permite detectar transiciones de fases que aprovechan el efecto del cambio de entalpía durante una transición de primer orden.

☐ 6. La presión de vapor de una solución ideal está dada por $p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A$. La composición del vapor, $y_A = x_A p_A^* / \{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A\}$, $y_B = 1 - y_A$.

☐ 7. La presión de vapor total de una mezcla está dada por $p = p_A^* p_B^* / \{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A\}$.

☐ 8. Una isopleta es una línea de composición constante en un diagrama de fases. Una línea de unión es una línea que une dos puntos que representan fases en equilibrio.

☐ 9. La regla de la palanca permite calcular las cantidades relativas de dos fases en equilibrio: $n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$.

☐ 10. Un diagrama de temperatura-composición es un diagrama de fases en el cual los límites muestran la composición de las fases que están en equilibrio a distintas temperaturas.

☐ 11. Un azeótropo es una mezcla que hierve sin cambiar su composición.

☐ 12. Líquidos parcialmente miscibles son aquellos que no se mezclan en todas las proporciones a cualquier temperatura.

☐ 13. La temperatura crítica superior de solución es la mayor temperatura a la cual se produce la separación de fases en una mezcla líquida binaria. La temperatura crítica inferior de solución es la temperatura por debajo de la cual los componentes de una mezcla binaria se mezclan en cualquier proporción y por encima de la cual forman dos fases.

☐ 14. Un eutéctico es la mezcla que posee el menor punto de fusión; un líquido de composición eutéctica se congela a una única temperatura. Una detención eutéctica es la detención del enfriamiento mientras se congela el eutéctico.

☐ 15. La fusión incongruente se produce cuando un compuesto se derrite en sus componentes y no forma una única fase líquida.

Lecturas recomendadas

Artículos y libros

J.S. Alper, The Gibbs phase rule revisited: interrelationships between components and phases. *J. Chem. Educ.* **76**, 1567 (1999).

W.D. Callister, Jr., *Materials science and engineering, an introduction.* Wiley, New York (2000).

P.J. Collings and M. Hird, *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics.* Taylor & Francis, London (1997).

M. Hillert, *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: a thermodynamic basis.* Cambridge University Press (1998).

H.-G. Lee, *Chemical thermodynamics for metals and materials.* Imperial College Press, London (1999).

R.J. Stead and K. Stead, Phase diagrams for ternary liquid systems. *J. Chem. Educ.* **67**, 385 (1990).

S.I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics.* Wiley, New York (1998).

Fuentes de datos e información

A. Alper, *Phase diagrams*, Vols. 1, 2, and 3. Academic Press, New York (1970).

J. Wisniak, *Phase diagrams: a literature source book.* Elsevier, Amsterdam (1981–86).

Preguntas para el análisis

6.1 Defina los siguientes términos: fase, componente y grado de libertad.

6.2 ¿Qué factores determinan el número de platos teóricos necesarios para alcanzar el grado de separación deseado en la destilación fraccionada?

6.3 Dibuje los diagramas de fases de los siguientes tipos de sistemas. Marque las regiones y las intersecciones de los diagramas y especifique qué sustancias (compuestos o azeótropos) están presentes y si son sólidas, líquidas o gaseosas. (a) Diagrama de temperatura-presión de un componente, densidad del líquido mayor que la del sólido. (b) Diagrama de temperatura-composición sólido-líquido de dos componentes, un compuesto AB formado que tiene fusión congruente, solubilidad sólido-sólido despreciable.

6.4 Dibuje los diagramas de fases de los siguientes tipos de sistemas. Marque las regiones y las intersecciones de los diagramas, y determine qué sustancias (compuestos o azeótropos) están presentes y si son sólidas, líquidas o gaseosas. (a) Diagrama de temperatura-composición sólido-líquido de dos componentes, un compuesto de fórmula AB_2 que tiene fusión incongruente, solubilidad sólido-sólido despreciable; (b) diagrama de temperatura-composición constante líquido–vapor de dos componentes, formación de un azeótropo en $x_B = 0{,}333$, miscibilidad completa.

6.5 Marque las regiones del diagrama de fases de la figura 6.37. Determine qué sustancias (en caso de ser compuestos escriba la fórmula) se encuentran en cada región. Para cada sustancia en cada región indique si se trata de sólido, líquido o gaseoso.

6.6 Marque las regiones del diagrama de fases de la figura 6.38. Determine qué sustancias (en caso de compuestos escriba la fórmula) se encuentran en cada región. Para cada sustancia en cada región indique si se trata de sólido, líquido o gaseoso.

Material protegido por derechos de autor

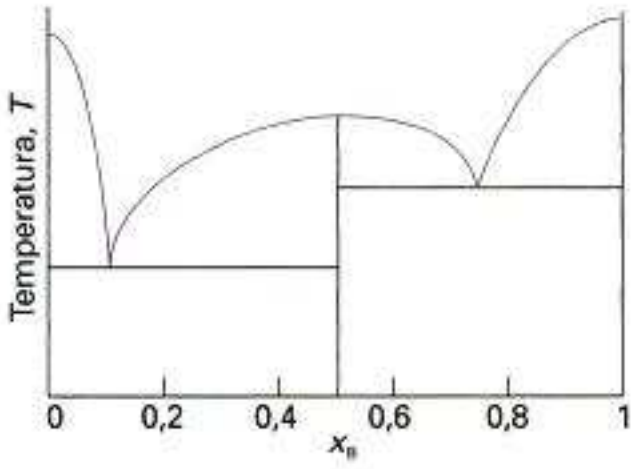


Fig. 6.37

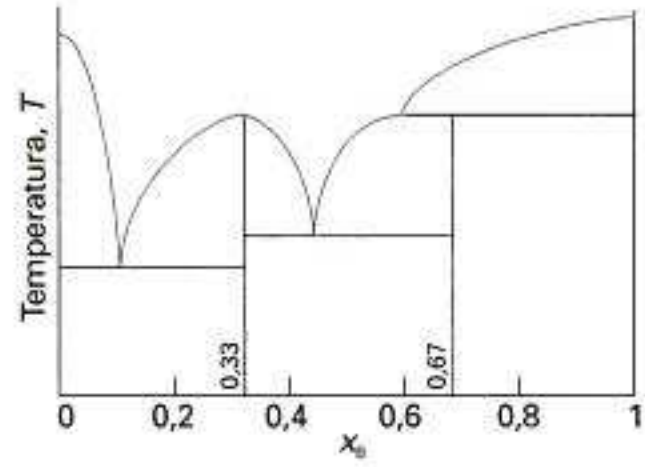


Fig. 6.38

Ejercicios

6.1(a) A 90°C, la presión de vapor del metilbenceno es 53,3 kPa y la del 1,2-dimetilbenceno es 20,0 kPa. ¿Cuál es la composición de una mezcla líquida que hierve a 90°C a una presión de 0,50 atm? ¿Cuál es la composición del vapor producido?

6.1(b) A 90°C la presión de vapor del 1,2-dimetilbenceno es 20 kPa y la del 1,3-dimetilbenceno es 18 kPa. ¿Cuál es la composición de una mezcla líquida que hierve a 90°C a una presión de 19 kPa? ¿Cuál es la composición del vapor producido?

6.2(a) La presión de vapor del líquido A puro a 300 K es 76,7 kPa y la del líquido B puro es 52,0 kPa. Estos dos compuestos forman mezclas líquidas y gaseosas ideales. Considere la composición en equilibrio de una mezcla en la cual la fracción molar de A en el vapor es 0,350. Calcule la presión total del vapor y la composición de la mezcla líquida.

6.2(b) La presión de vapor del líquido A puro a 293 K es 68,8 kPa y la del líquido B puro es 82,1 kPa. Estos dos compuestos forman mezclas líquidas y gaseosas ideales. Considere la composición en equilibrio de una mezcla en la cual la fracción molar de A en el vapor es 0,612. Calcule la presión total del vapor y la composición de la mezcla líquida.

6.3(a) El punto de ebullición de una solución binaria de A y B con $x_A = 0,6589$ es de 88°C. A esta temperatura la presión de vapor de A pura es 127,6 kPa y de B pura es 50,60 kPa. (a) ¿Es ésta una solución ideal? (b) ¿Cuál es la composición inicial del vapor que está sobre la solución?

6.3(b) El punto de ebullición de una solución binaria de A y B con $x_A = 0,4217$ es de 96°C. A esta temperatura la presión de vapor de A pura es 110,1 kPa y de B pura es 76,5 kPa. (a) ¿Es ésta una solución ideal? (b) ¿Cuál es la composición inicial del vapor que está sobre la solución?

6.4(a) El dibromoeteno (DE, $p^*_{DE} = 22,9$ kPa a 358 K) y el dibromopropeno (DP, $p^*_{DP} = 17,1$ kPa a 358 K) forman una solución casi ideal. Si $z_{DE} = 0,60$, ¿cuál es (a) la p_{total} cuando el sistema es completamente líquido y (b) la composición del vapor cuando el sistema aún es casi completamente líquido?

6.4(b) El benceno y el tolueno forman soluciones casi ideales. Suponga una solución equimolar de benceno y tolueno. A 20°C las presiones de vapor del benceno y tolueno puros son 9,9 kPa y 2,9 kPa, respectivamente. La solución entra en ebullición al reducir la presión externa por debajo de la presión de vapor. Calcule (a) la presión al comenzar la ebullición (b) la composición de cada componente en el vapor y (c) la presión de vapor cuando quedan sólo unas pocas gotas de líquido. Asuma que la velocidad de vaporización es lo suficientemente baja como para mantener la temperatura constante a 20°C.

6.5(a) Se obtuvieron los siguientes datos de temperatura-composición para una mezcla de octano (O) y metilbenceno (M) a 1,00 atm, siendo x la fracción molar en el líquido e y la fracción molar en el vapor en equilibrio.

θ/°C	110,9	112,0	114,0	115,8	117,3	119,0	121,1	123,0
x_M	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
y_M	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164

El punto de ebullición de M es de 110,6°C y el de O es de 125,6°C. Represente el diagrama de temperatura-composición de la mezcla. ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con el líquido de composición (a) $x_M = 0,250$ y (b) $x_O = 0,250$?

6.5(b) Se obtuvieron los siguientes datos de temperatura-composición para una mezcla de dos líquidos A y B a 1,00 atm, donde x es la fracción molar en el líquido e y la fracción molar en el vapor en equilibrio.

θ/°C	125	130	135	140	145	150
x_A	0,91	0,65	0,45	0,30	0,18	0,098
y_A	0,99	0,91	0,77	0,61	0,45	0,25

El punto de ebullición de A es de 124°C y el de B es de 155°C. Represente el diagrama de temperatura-composición de la mezcla. ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con el líquido de composición (a) $x_A = 0,50$ y (b) $x_B = 0,33$?

6.6(a) Determine el número de componentes de los siguientes sistemas. (a) NaH_2PO_4 en agua en equilibrio con vapor de agua sin tomar el cuenta que la sal está ionizada. (b) Igual al anterior pero teniendo en cuenta la ionización de la sal.

6.6(b) Determine el número de componentes de un sistema que contiene $AlCl_3$ disuelto en agua tomando en cuenta la hidrólisis y precipitación del $Al(OH)_3$.

6.7(a) Los cristales azules de $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ liberan el agua de su hidratación al calentarse. ¿Cuántas fases y componentes hay en un recipiente calentado que no contiene otras sustancias?

6.7(b) El cloruro de amonio, NH_4Cl, se decompone al calentarse. (a) ¿Cuántos componentes y fases hay al calentar la sal en un recipiente que no contiene otras sustancias? (b) Suponga que hay amoníaco adicional. ¿Cuántos componentes y fases hay?

6.8(a) Una solución saturada de Na_2SO_4, con exceso de sólido se encuentra en equilibrio con su vapor en un recipiente cerrado. (a) ¿Cuántas fases y componentes hay? (b) ¿Cuál es la varianza (el número de grados de libertad) del sistema? Identifique las variables independientes.

6.8(b) Suponga que la solución del ejercicio 6.8a no está saturada. (a) ¿Cuántas fases y componentes hay? (b) ¿Cuál es la varianza (el número de grados de libertad) del sistema? Identifique las variables independientes.

Copyrighted material

6.9(a) El éter metil etílico (A) y el diborano, B_2H_6 (B) forman un compuesto que tiene fusión congruente a 133 K. El sistema tiene dos eutécticos, uno a 25 moles por ciento de B y 123 K y el otro a 90 moles por ciento de B y 104 K. El punto de fusión de A puro es de 131 K y el de B puro es de 110 K. Dibuje el diagrama de fases de este sistema. Asuma solubilidad sólido-sólido despreciable.

6.9(b) Dibuje el diagrama de fases del sistema NH_3/N_2H_4 teniendo en cuenta que las sustancias no reaccionan entre sí, que el NH_3 se congela a –78°C y el N_2H_4 a +2°C, y que cuando la fracción molar de N_2H_4 es de 0,07 se forma un eutéctico que funde a –80°C.

6.10(a) La figura 6.39 muestra el diagrama de fases de dos líquidos parcialmente miscibles que podrían ser agua (A) y 2-metil-1-propanol (B). Describa qué se observará al calentar una mezcla de composición $x_B = 0,8$, y en cada estadio indique el número, composición y las cantidades relativas de las fases presente.

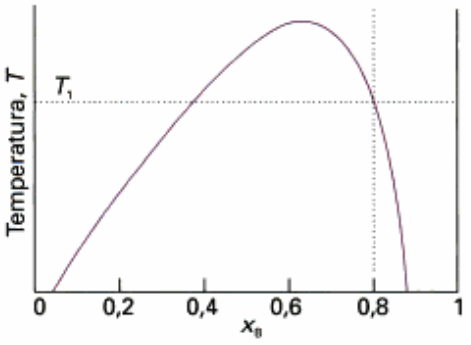


Fig. 6.39

6.10(b) La figura 6.40 es el diagrama de fases de plata y estaño. Marque las regiones y describa qué se observará al enfriar líquidos de composición *a* y *b* hasta 200 K.

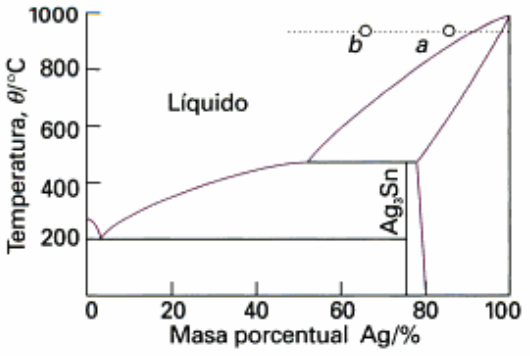


Fig. 6.40

6.11(a) Indique en el diagrama de fases de la figura 6.41 la característica que denota la fusión incongruente. ¿Cuál es la composición de la mezcla eutéctica y a qué temperatura funde?

6.11(b) Indique en el diagrama de fases de la figura 6.42 la característica que denota fusión incongruente. ¿Cuál es la composición de la mezcla eutéctica y a qué temperatura funde?

6.12(a) Dibuje las curvas de enfriamiento de las isopletas *a* y *b* de la figura 6.41.

6.12(b) Dibuje las curvas de enfriamiento de las isopletas *a* y *b* de la figura 6.42.

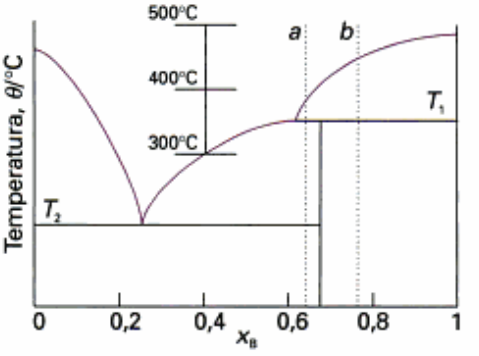


Fig. 6.41

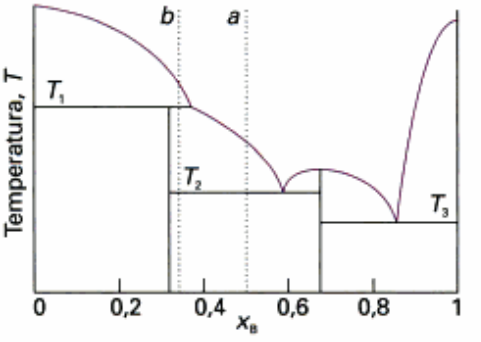


Fig. 6.42

6.13(a) Utilice el diagrama de fases de la figura 6.40 para establecer (a) la solubilidad de Ag en Sn a 800°C , (b) la solubilidad de Ag_3Sn en Ag a 460°C y (c) la solubilidad de Ag_3Sn en Ag a 300°C.

6.13(b) Utilice el diagrama de fases de la figura 6.41 para establecer (a) la solubilidad de B en A a 500°C, (b) la solubilidad de AB_2 en A a 390°C y (c) la solubilidad de AB_2 en B a 300°C.

6.14(a) La figura 6.43 muestra los diagramas de fases experimentales de las soluciones casi ideales de hexano y heptano. (a) Indique las fases presentes en cada región del diagrama. (b) Estime la presión de vapor a 70°C para una solución que contiene un mol de hexano y un mol de heptano al comenzar la vaporización por reducción de la presión externa. (c) ¿Cuál es la presión de vapor de la solución a 70°C cuando queda sólo una gota de líquido. (d) Estime a partir de las figuras la fracción molar de hexano en la fase líquida y gaseosa para las condiciones dadas en b. (e) ¿Cuáles son las fracciones molares para las condiciones dadas en la parte c? (f) ¿Qué cantidad de sustancia hay en las fases líquida y gaseosa cuando $z_{heptano} = 0,40$, a 85°C y 760 Torr?

6.14(b) El tetrafluoruro de uranio funde a 1035°C y el tetrafluoruro de zirconio funde a 912°C. Estas sustancias forman una serie continua de soluciones sólidas con una temperatura de fusión mínima de 765°C y composición $x(ZrF_4) = 0,77$. A 900°C, la solución líquida de composición $x(ZrF_4) = 0,28$ está en equilibrio con una solución sólida de composición $x(ZrF_4) = 0,14$. A 850°C las composiciones son 0,87 y 0,90, respectivamente. Dibuje el diagrama de fases de este sistema y determine qué se observa cuando un líquido de composición $x(ZrF_4) = 0,40$ se enfría lentamente desde 900°C hasta 500°C.

6.15(a) El metano (punto de fusión 91 K) y el tetrafluorometano (punto de fusión 89 K) no forman soluciones sólidas entre sí, y como líquidos son parcialmente miscibles. La temperatura crítica superior de la mezcla líquida es 94 K a $x(CF_4) = 0,43$ y la temperatura del eutéctico es 84 K a $x(CF_4) = 0,88$. A 86 K, la fase en equilibrio con la solución rica en tetrafluorometano cambia de

Material protegido por derechos de autor

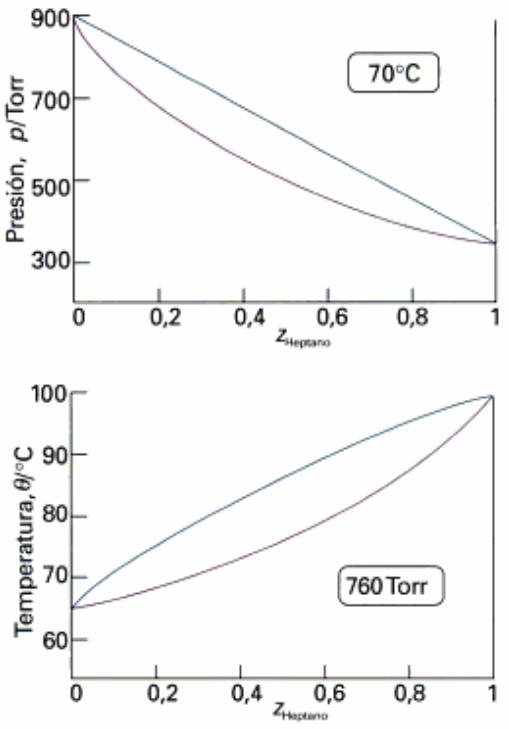


Fig. 6.43

metano sólido a líquido rico en metano. A esa temperatura, las composiciones de las soluciones líquidas que están en equilibrio mutuo son $x(CF_4) = 0{,}10$ y $x(CF_4) = 0{,}80$. Dibuje el diagrama de fases.

6.15(b) Describa los cambios de fases que tienen lugar cuando una mezcla líquida de 4,0 moles de B_2H_6 (punto de fusión 131 K) y 1,0 mol de CH_3OCH_3 (punto de fusión 135 K) se enfría de 140 K a 90 K. Estas sustancias forman un compuesto $(CH_3)_2OB_2H_6$ que tiene fusión congruente a 133 K. El sistema tiene un eutéctico a $x(B_2H_6) = 0{,}25$ y 123 K y otro a $x(B_2H_6) = 0{,}90$ y 104 K.

6.16(a) En base a la información del ejercicio 6.15(b) dibuje las curvas de enfriamiento de mezclas líquidas en las que $x(B_2H_6)$ es (a) 0,10, (b) 0,30, (c) 0,50, (d) 0,80 y (e) 0,95.

6.16(b) Con la información del ejercicio 6.15(a) dibuje las curvas de enfriamiento de mezclas líquidas en las que $x(CF_4)$ es (a) 0,10, (b) 0,30, (c) 0,50, (d) 0,80, y (e) 0,95.

6.17(a) El hexano y el perfluorohexano tienen miscibilidad parcial por debajo de 22,70°C. La concentración crítica a la temperatura crítica superior es $x = 0{,}355$, siendo x la fracción molar de C_6F_{14}. A 22,0°C ambas soluciones en equilibrio tienen $x = 0{,}24$ y $x = 0{,}48$ respectivamente, y a 21,5°C las fracciones molares son de 0,22 y 0,51. Dibuje el diagrama de fases. Describa los cambios de fase que se producen al agregar perfluorohexano a una cantidad fija de hexano a (a) 23°C y (b) 22°C.

6.17(b) Dos líquidos, A y B, tienen miscibilidad parcial por debajo de 52,4°C. La concentración crítica a la temperatura crítica superior es $x = 0{,}459$, con x como la fracción molar de A. A 40,0°C, ambas soluciones en equilibrio tienen $x = 0{,}22$ y $x = 0{,}60$, respectivamente, y a 42,5°C, las fracciones molares son 0,24 y 0,48. Dibuje el diagrama de fases. Describa los cambios de fase que se producen al agregar B a una cantidad fija de A a (a) 48°C y (b) 52,4°C.

Problemas*

Problemas numéricos

6.1‡ El 1-Butanol y el clorobenceno forman un sistema azeotrópico de mínima ebullición. A continuación se indica la fracción molar de 1-butanol en las fases líquida (x) y gaseosa (y) a 1,000 atm para una variedad de temperaturas de ebullición (H. Artigas, C. Lafuente, P. Cea, F. M. Royo, and J. S. Urieta, *J. Chem. Eng. Data* **42**, 132 (1977)).

T/K	396,57	393,94	391,60	390,15	389,03	388,66	388,57
x	0,1065	0,1700	0,2646	0,3687	0,5017	0,6091	0,7171
y	0,2859	0,3691	0,4505	0,5138	0,5840	0,6409	0,7070

El clorobenceno puro hierve a 404,86 K. (a) A partir de estos datos construya la porción rica en clorobenceno del diagrama de fases. (b) Estime la temperatura a la cual una solución con una fracción molar para el 1-butanol de 0,300 comienza a hervir. (c) Determine la composición y las proporciones relativas de las dos fases presentes al calentar una solución con una fracción molar para el 1-butanol de 0,300, hasta 393,94 K.

6.2‡ An y cols. investigaron la curva de coexistencia líquido-líquido de *N*,*N*-dimetilacetamida y heptano (X. An, H. ZHao, F. Fuguo, and W. Shen, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1221 (1996)). A continuación se indican las fracciones molares de *N*,*N*-dimetilacetamida en la fase superior (x_1) e inferior (x_2) de una región de dos fases en función de la temperatura:

T/K	309,820	309,422	309,031	308,006	306,686
x_1	0,473	0,400	0,371	0,326	0,293
x_2	0,529	0,601	0,625	0,657	0,690
T/K	304,553	301,803	299,097	296,000	294,534
x_1	0,255	0,218	0,193	0,168	0,157
x_2	0,724	0,758	0,783	0,804	0,814

(a) Dibuje el diagrama de fases. (b) Determine las proporciones y composiciones de las dos fases que se forman al mezclar 0,750 mol de *N*,*N*-dimetilacetamida con 0,250 mol de heptano a 296,0 K. ¿A qué temperatura se debe calentar para formar una mezcla de una sola fase?

6.3‡ Se obtuvieron los siguientes datos de las composiciones líquido-vapor en equilibrio de mezclas de nitrógeno y oxígeno a 100 kPa.

T/K	77,3	78	80	82	84	86	88	90,2
$x(O_2)$	0	10	34	54	70	82	92	100
$y(O_2)$	0	2	11	22	35	52	73	100
$p^*(O_2)$/Torr	154	171	225	294	377	479	601	760

Grafique los datos en un diagrama de temperatura-composición y determine en qué medida se adecua a las predicciones de solución ideal calculando los coeficientes de actividad de O_2 para cada composición.

6.4 El fósforo y el azufre forman una serie de compuestos binarios. Los más caracterizados son P_4S_3, P_4S_7 y P_4S_{10}, todos ellos con fusión congruente. Suponiendo que sólo existen estos tres compuestos binarios entre estos dos elementos, (a) dibuje en forma esquemática sólo los diagramas de fase P/S. Indique la sustancia presente en cada región y su fase. Marque el eje horizontal como x_S e indique los valores numéricos de x_S que corresponden a los compuestos. El punto de fusión del fósforo puro es de 44°C y el del azufre puro es de 119°C. (b) Dibuje en forma esquemática la curva de enfriamiento de una mezcla de composición $x_S = 0{,}28$. Asuma que en $x_S = 0{,}2$ se forma un eutéctico y que la solubilidad sólido-sólido es despreciable.

6.5 El siguiente cuadro indica las temperaturas de corte y detención de las curvas de enfriamiento de dos metales A y B. Construya un diagrama de fases

* Los problemas marcados con el símbolo ‡ fueron elaborados por Charles Trapp, Carmen Giunta y Marshall Cady.

Material protegido por derechos de autor

que coincida con los datos de estas curvas. Indique las fases y las sustancias presentes en cada región del diagrama. Escriba las fórmulas probables de los compuestos que pueden formarse.

$100x_B$	θ_{corte}/°C	$\theta_{detención,1}$/°C	$\theta_{detención,2}$/°C
0		1 100	
10,0	1 060	700	
20,0	1 000	700	
30,0	940	700	400
40,0	850	700	400
50,0	750	700	400
60,0	670	400	
70,0	550	400	
80,0		400	
90,0	450	400	
100,0		500	

6.6 El diagrama de fases de la figura 6.44 representa un equilibrio sólido-líquido. Indique las especies químicas presentes en cada región y sus fases. Indique el número de especies y fases presentes en los puntos marcados con *b*, *d*, *e*, *f*, *g* y *k*. Dibuje las curvas de enfriamiento para las composiciones $x_B = 0{,}16$, 0,23, 0,57, 0,67, y 0,84.

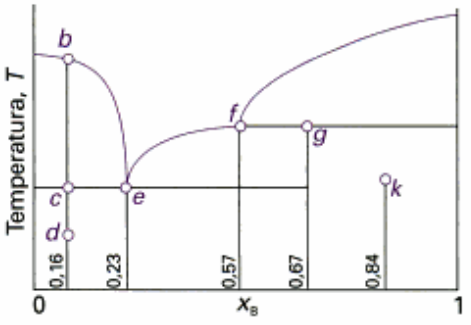


Fig. 6.44

6.7 Dibuje el diagrama de fases del sistema de Mg/Cu utilizando la siguiente información: θ_f(Mg) = 648°C, θ_f(Cu) = 1085°C; se forman dos compuestos intermetálicos con $\theta_f(MgCu_2)$ = 800°C y $\theta_f(Mg_2Cu)$ = 580°C; eutécticos con las siguientes composiciones de Mg en porcentaje de masa y puntos de fusión: 10 por ciento (690°C), 33 por ciento (560°C) y 65 por ciento (380°C). Se preparó una muestra de aleación de Mg/Cu con 25 por ciento de Mg en masa y se calentó a 800°C en atmósfera inerte. Describa qué ocurrirá si se deja enfriar la mezcla lentamente hasta la temperatura ambiente. Especifique la composición y la abundancia relativa de las fases y dibuje la curva de enfriamiento.

6.8‡ En la figura 6.45 se muestra $\Delta_{mez}G(x_{Pb}, T)$ para una mezcla de cobre y plomo. (a) ¿Qué revela el gráfico acerca de la miscibilidad del cobre y del plomo y de la espontaneidad de la formación de la solución? ¿Cuál es la varianza (*F*) a (i) 1 500 K, (ii) 1 100 K)? (b) Al enfriar lentamente desde 1 500 K hasta 1 100 K, una mezcla de composición (i) x_{Pb}= 0,1, (ii) x_{Pb}= 0,7. ¿Cuál es la composición en equilibrio de la mezcla final? Incluya una estimación de las cantidades relativas de cada fase. (c) ¿Cuál es la solubilidad del (i) plomo en cobre, (ii) cobre en plomo a 1 100 K?

6.9‡ En la figura 6.46 se muestra el diagrama de temperatura-composición del sistema binario Ca/Si. (a) Identifique los eutécticos, los compuestos de fusión congruente y los compuestos de fusión incongruente. (b) ¿Cuáles serán las fases (y composición de fases) en el equilibrio, si se enfría silicio al 20 por ciento en composición atómica desde 1 500°C hasta 1 000°C? Estime las cantidades relativas de cada fase. (c) Describa las fases en equilibrio que se

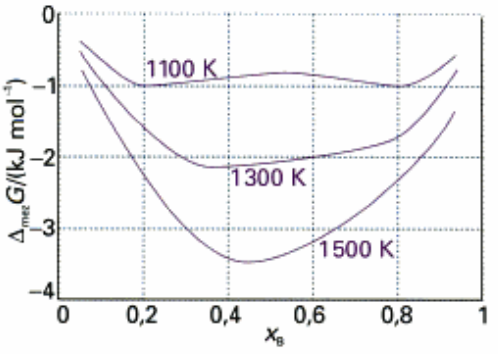


Fig. 6.45

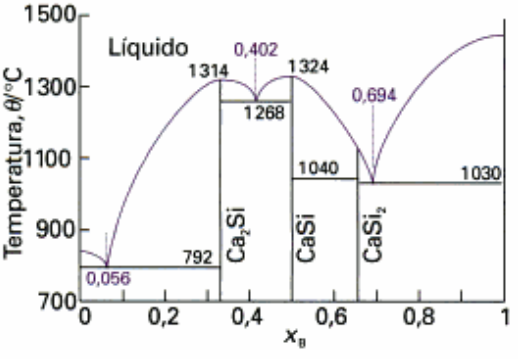


Fig. 6.46

observan al enfriar a 1 030°C Si al 80 por ciento en composición atómica. ¿Qué fases y cantidades relativas estarán en equilibrio a una temperatura (i) levemente mayor a 1 030 °C, (ii) levemente menor a 1 030°C? Grafique los porcentajes molares de Si(s) y $CaSi_2$(s) en función del porcentaje molar que se congela a 1 030°C.

6.10 El cloruro de hierro (II) (punto de fusión 677°C) y el cloruro de potasio (punto de fusión 776°C) forman los compuestos $KFeCl_3$ y K_2FeCl_4 a temperaturas elevadas. El $KFeCl_3$ tiene fusión congruente a 380°C y el K_2FeCl_4 tiene fusión incongruente a 399°C. Se forman eutécticos de composiciones x = 0,38 (punto de fusión 351°C) y x = 0,54 (punto de fusión 393°C), con x como fracción molar de $FeCl_2$. La curva de solubilidad del KCl y la curva de K_2FeCl_4 se cortan en x = 0,34. Dibuje el diagrama de fases. Determine las fases en equilibrio al enfriar una mezcla de composición x = 0,36, de 400°C a 300°C.

Problemas teóricos

6.11 Demuestre que dos fases están en equilibrio térmico sólo si tienen la misma temperatura.

6.12 Demuestre que dos fases están en equilibrio mecánico sólo si tienen la misma presión.

Aplicaciones en la biología, la ciencia de los materiales y la ingeniería química

6.13 Una macromolécula biológica se puede desplegar o *desnaturalizar* mediante sustancias llamadas *desnaturalizantes*, que interrumpen las interacciones moleculares responsables de la conformación tridimensional nativa del polímero. Por ejemplo, la urea, $CO(NH_2)_2$ compite por los grupos NH y CO e interfiere con las uniones de hidrógeno en un polipéptido.

Material protegido por derechos de autor

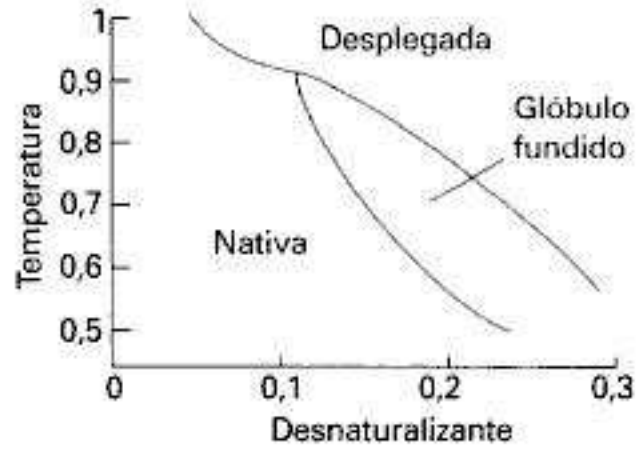


Fig. 6.47

En un estudio teórico de una proteína, se obtuvo el diagrama de temperatura-composición que se muestra en la figura 6.47. Se observan tres regiones estructurales: la forma nativa, la forma desplegada y la forma de "glóbulo fundido", una forma compacta parcialmente desplegada de la proteína. (i) ¿La forma de glóbulo fundido es estable cuando la concentración del desnaturalizante está por debajo de 0,1? (ii) Describa qué le ocurre al polímero al calentar la forma nativa en presencia de desnaturalizante a una concentración de 0,15.

6.14 El elemento estructural básico de una membrana es un fosfolípido, como fosfatidilcolina, que contiene largas cadenas de hidrocarburos (típicamente en el intervalo C_{14}–C_{24}) y una variedad de grupos polares, como $-CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$. Las cadenas hidrófobas se apilan y forman una bicapa extensa de unos 5 nm de ancho, y los grupos polares quedan expuestos al medio acuoso a cada lado de la membrana (véanse detalles en el capítulo 19). Todas las bicapas lipídicas sufren una transición de un estado de baja movilidad de cadena (forma de *gel*) a un estado de alta movilidad de cadena (forma de *cristal líquido*) a una temperatura que depende de la estructura del lípido. A temperaturas fisiológicas, las membranas de células biológicas existen como cristales líquidos. En un estudio experimental de uniones de tipo membrana, se obtuvo un diagrama de fases como el de la figura 6.48. Los dos componentes son dielaidoilfosfatidilcolina (DEL) y dipalmitoilfosfatidilcolina (DPL). Explique qué ocurre al enfriar una mezcla líquida de composición $x_{DEL} = 0,5$ desde 45°C.

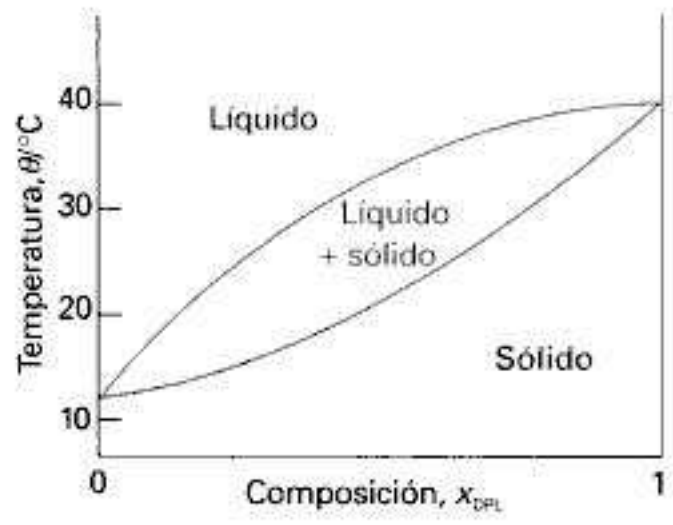
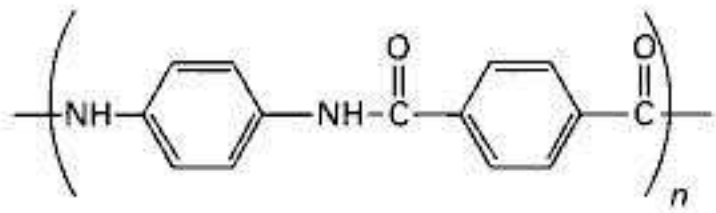


Fig. 6.48

6.15 El compuesto *p*-azoxianisol forma un cristal líquido. Se colocan 5,0 g del sólido en un tubo, que luego se vacía y se sella. Utilice la regla de las fases para comprobar que el sólido funde a una temperatura definida y que la fase del cristal líquido sufre una transición a fase líquida normal a una temperatura definida.

6.16 Algunos polímeros pueden formar mesofases de cristal líquido con propiedades físicas inusuales. Por ejemplo, el cristal líquido Kevlar® (**3**) es la sustancia de elección para chalecos antibalas por su resistencia, y es estable a temperaturas de hasta 600 K. ¿Qué interacciones moleculares contribuyen a la formación, estabilidad térmica y resistencia mecánica de las mesofases de cristales líquidos en el Kevlar?



3

6.17 Utilice un diagrama de fases similar al de la figura 6.36 para indicar cómo se puede describir la nivelación por zona.

6.18 La técnica de *zona flotante*, que es similar a la de refinamiento de zona (*Impacto I6.2*), produce muestras de silicio muy puras para uso en la industria de semiconductores. Consulte un texto de ciencia de materiales o de metalurgia y explique los principios, ventajas y desventajas de la zona flotante.

6.19 El óxido de magnesio y el óxido de níquel soportan altas temperaturas. Sin embargo, se funden cuando la temperatura es suficientemente elevada y el comportamiento de la mezcla de ambos componentes es de considerable interés para la industria de la cerámica. Dibuje el diagrama de temperatura-composición del sistema, utilizando los siguientes datos, en donde x es la fracción molar de MgO en el sólido e y su fracción molar en el líquido.

θ/°C	1 960	2 200	2 400	2 600	2 800
x	0	0,35	0,60	0,83	1,00
y	0	0,18	0,38	0,65	1,00

Determine (a) el punto de fusión de una mezcla con $x = 0,30$, (b) la composición y la proporción de las fases presentes al calentar un sólido de composición $x = 0,30$ a 2 200°C, (c) la temperatura a la cual se comienza a solidificar un líquido de composición $y = 0,70$.

6.20 El diagrama de fases de bismuto-cadmio se utiliza en metalurgia, y su forma general se puede estimar a partir de la expresión de la disminución del punto de congelamiento. Construya el diagrama utilizando los siguientes datos: $T_f(Bi) = 544,5$ K, $T_f(Cd) = 594$ K, $\Delta_{fus}H(Bi) = 10,88$ kJ mol^{-1}, $\Delta_{fus}H(Cd) = 6,07$ kJ mol^{-1}. Los metales son mutuamente insolubles en estado sólido. Con el empleo del diagrama de fases, determine qué se observaría al enfriar lentamente un líquido de composición $x(Bi) = 0,70$ desde 550 K. ¿Cuáles son las cantidades relativas del líquido y el sólido a (a) 460 K y (b) 350 K? Esquematice la curva de enfriamiento de la mezcla.

6.21‡ El dióxido de carbono a alta presión se utiliza para separar distintos compuestos del aceite cítrico. A continuación se indica la fracción molar de CO_2 en el líquido (x) y el vapor (y) a 323,2 K para distintas presiones (Y. Iwai, T. Morotomi, K. Sakamoto, Y. Koga y Y. Arai, *J. Chem. Eng. Data* 41, 951 (1996)).

p/MPa	3,94	6,02	7,97	8,94	9,27
x	0,2873	0,4541	0,6650	0,7744	0,8338
y	0,9982	0,9980	0,9973	0,9958	0,9922

(a) Grafique la porción del diagrama de fases que representan estos datos. (b) Determine la composición y las proporciones relativas de las dos fases presentes al comprimir una mezcla de gases equimolar a 6,02 MPa a 323,2 K.

Copyrighted material

7 Equilibrio químico

Reacciones químicas espontáneas

7.1 Energía de Gibbs mínima

7.2 Descripción del equilibrio

Respuesta del equilibrio a las distintas condiciones

7.3 Cómo responde el equilibrio a las variaciones de presión

7.4 Respuesta del equilibrio a las variaciones de temperatura

I7.1 Impacto en la ingeniería: obtención de metales a partir de sus óxidos

Electroquímica del equilibrio

7.5 Semirreacciones y electrodos

7.6 Variedades de pilas

7.7 Fuerza electromotriz

7.8 Potenciales estándar

7.9 Aplicaciones de los potenciales estándar

I7.2 Impacto en bioquímica: conversión de la energía en células biológicas

Listado de conceptos clave

Lecturas recomendadas

Preguntas para el análisis

Ejercicios

Problemas

Este capítulo desarrolla el concepto de potencial químico y muestra cómo se utiliza para explicar la composición de una reacción química en el equilibrio. La composición en el equilibrio corresponde al mínimo de la energía de Gibbs graficada en función del avance de la reacción. Mediante este mínimo establecemos la relación entre la constante de equilibrio y la energía de Gibbs estándar de reacción. La formulación termodinámica del equilibrio nos permite determinar los efectos cuantitativos de los cambios en las condiciones. Los principios de la termodinámica establecidos en los capítulos anteriores pueden aplicarse para describir las propiedades termodinámicas de las reacciones que se producen en la pila electroquímica, en la que los electrones son impulsados a través de un circuito externo a medida que avanza la reacción. Podemos utilizar conceptos termodinámicos para expresar el potencial eléctrico de estas pilas y relacionarlo con su composición. En esta conexión existen dos temas principales. El primero es la definición y tabulación de potenciales estándar; el segundo es el uso de estos potenciales estándar para predecir las constantes de equilibrio y otras propiedades termodinámicas de las reacciones químicas.

Las reacciones químicas tienden a un equilibrio dinámico, en el cual están presentes los reactivos y sus productos pero no se producen cambios netos. En algunos casos, la concentración de los productos en la mezcla en equilibrio es mucho mayor que la de los reactivos sin modificación, y a los efectos prácticos la reacción es "completa". Sin embargo, en muchos casos importantes, la mezcla en equilibrio tiene concentraciones significativas tanto de reactivos como de productos. En este capítulo veremos cómo utilizar la termodinámica para predecir la composición en equilibrio para diversas condiciones de reacción. Dado que muchas reacciones de iones implican la transferencia de electrones, se pueden estudiar (y utilizar) cuando tienen lugar en una pila electroquímica. Las mediciones que se describen en este capítulo nos proporcionan datos muy útiles para estudiar las características de las soluciones de electrolitos y del equilibrio iónico en soluciones.

Reacciones químicas espontáneas

Hemos visto que, a temperatura y presión constantes, se produce un cambio espontáneo en la dirección que tiende a disminuir la energía de Gibbs, G. En este capítulo aplicamos esta idea general al estudio de las reacciones químicas.

7.1 Energía de Gibbs mínima

Para conocer la composición en el equilibrio de una mezcla de reacción, calculamos la energía de Gibbs de la mezcla de reacción e identificamos la composición que corresponde a G mínimo.

Material protegido por derechos de autor

(a) Energía de Gibbs de reacción

Consideremos el equilibrio A ⇌ B. Esta reacción parece trivial, pero hay muchos ejemplos de ella, como la isomerización de pentano a 2-metilbutano y la conversión de L-alanina a D-alanina. Supongamos que una cantidad infinitesimal $d\xi$ de A se transforma en B. El cambio en la cantidad de A presente es $dn_A = -d\xi$ y el cambio en la cantidad de B presente es $dn_B = +d\xi$. La magnitud ξ (xi) se denomina **avance de la reacción**; tiene las dimensiones de la cantidad de sustancia y se informa en moles. Cuando el avance de la reacción cambia en una cantidad finita $\Delta\xi$, la cantidad de A presente se modifica de $n_{A,0}$ a $n_{A,0} - \Delta\xi$ y la cantidad de B se modifica de $n_{B,0}$ a $n_{B,0} + \Delta\xi$. Si tenemos al comienzo 2,0 moles de A y esperamos hasta que $\Delta\xi = +1{,}5$ moles, la cantidad de A restante será de 0,5 moles.

La **energía de Gibbs de reacción**, $\Delta_r G$, se define como la pendiente del gráfico de la energía de Gibbs en función del avance de la reacción:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \qquad [7.1]$$

Si bien Δ significa normalmente una *diferencia* de valores, aquí Δ_r es una *derivada*, la pendiente de G con respecto a ξ. Para ver que existe una íntima relación con el uso normal, supongamos que la reacción avanza en $d\xi$. El cambio de energía de Gibbs correspondiente es

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

Esta ecuación se puede reorganizar en

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

Es decir,

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \qquad (7.2)$$

Vemos que $\Delta_r G$ también se puede interpretar como la diferencia entre los potenciales químicos (energía de Gibbs molar parcial) de los reactivos y los productos en la *composición de la mezcla de reacción*.

El potencial químico varía con la composición, y por ello la pendiente de la curva de la energía de Gibbs en función del avance de la reacción cambia a medida que avanza la reacción. Dado que la reacción avanza en dirección en la cual G disminuye (es decir, hacia abajo por la pendiente de G en función de ξ), vemos en la ec. 7.2 que para $\mu_A > \mu_B$, la reacción A → B es espontánea, mientras que para $\mu_B > \mu_A$, es espontánea la reacción inversa. Para

$$\Delta_r G = 0 \qquad (7.3)$$

la pendiente es cero, y la reacción no es espontánea en ninguna dirección. Esto sucede cuando $\mu_B = \mu_A$ (Fig. 7.1). Por lo tanto, si sabemos la composición de la mezcla de reacción para la cual $\mu_B = \mu_A$, podemos identificar la composición de la mezcla de reacción en condiciones de equilibrio.

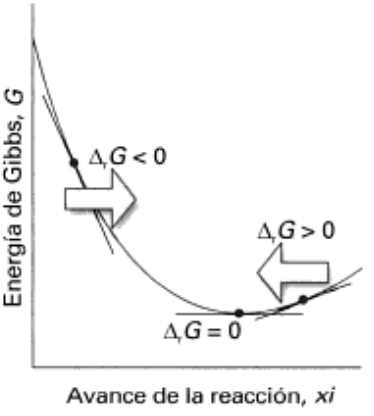


Fig. 7.1 A medida que avanza la reacción (representada por el movimiento de izquierda a derecha en el eje horizontal) la pendiente de la energía de Gibbs se modifica. El equilibrio corresponde a la pendiente cero, en el valor más bajo de la curva.

(b) Reacciones exergónicas y endergónicas

Se puede expresar la espontaneidad de una reacción a temperatura y presión constantes en términos de la energía de Gibbs de reacción:

Si $\Delta_r G < 0$, la reacción directa es espontánea.

Si $\Delta_r G > 0$, la reacción inversa es espontánea.

Si $\Delta_r G = 0$, la reacción está en equilibrio.

Material protegido por derechos de autor

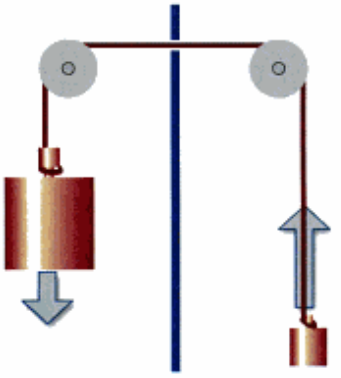


Fig. 7.2 Si se acoplan dos pesas, como se muestra en la figura, la pesa más pesada desplazará a la más liviana en dirección contraria a su dirección espontánea: el proceso completo es espontáneo. Las pesas son la analogía de dos reacciones químicas: una reacción con gran ΔG negativa que puede forzar otra reacción con menor ΔG en dirección contraria a la reacción espontánea.

Una reacción en la cual $\Delta_r G < 0$ se denomina **exergónica** (del griego, productora de trabajo). Este nombre significa que, dado que el proceso es espontáneo, se puede utilizar para impulsar otro proceso, como otra reacción, o para realizar un trabajo distinto al de expansión. Una analogía mecánica simple es un par de pesas unidas por una soga (Fig. 7.2): al bajar, la pesa más pesada empuja hacia arriba a la más liviana. La pesa más liviana tiene tendencia natural a bajar pero, al estar unida a la más pesada, se eleva. En las células biológicas, la oxidación de hidratos de carbono actúa como la pesa más pesada, que impulsa otras reacciones como la síntesis de proteínas a partir de aminoácidos, la contracción muscular y la actividad cerebral. Una reacción en la cual $\Delta_r G > 0$ se denomina **endergónica** (que consume trabajo). Esta reacción se puede llevar a cabo sólo si se realiza un trabajo sobre ella, como ocurre en el caso de la electrólisis del agua para revertir su reacción de formación espontánea. Las reacciones en equilibrio no son espontáneas en ninguna dirección; es decir, no son ni exergónicas ni endergónicas.

7.2 Descripción del equilibrio

Ahora se verá cómo aplicar la termodinámica a la descripción del equilibrio químico.

(a) Equilibrio de un gas ideal

Si A y B son gases ideales, podemos utilizar la ec. 5.14 ($\mu = \mu^\circ + RT \ln p$, interpretando a p como p/p°) y escribir

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = (\mu_B^\circ + RT \ln p_B) - (\mu_A^\circ + RT \ln p_A)$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \qquad (7.4)^\circ$$

Si la relación entre las presiones parciales se representa por Q, obtenemos

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \qquad Q = \frac{p_B}{p_A} \qquad (7.5)^\circ$$

Comentario 7.1
Nótese que en la definición de $\Delta_r G^\circ$, el símbolo Δ_r tiene su significado habitual de diferencia, mientras que en la de $\Delta_r G$ el Δ_r tiene el sentido de derivada.

La relación Q es un ejemplo de un **cociente de reacción**. Toma valores desde 0 cuando $p_B = 0$ (que corresponde a A puro) hasta infinito cuando $p_A = 0$ (que corresponde a B puro). La **energía de Gibbs estándar de reacción**, $\Delta_r G^\circ$, se define (al igual que la entalpía estándar de reacción) como la diferencia entre las energías de Gibbs molares estándar de los reactivos y los productos. Para nuestra reacción

$$\Delta_r G^\circ = G_{B,m}^\circ - G_{A,m}^\circ = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ \qquad (7.6)$$

En la Sección 3.6 vimos que la diferencia entre las energías de Gibbs molares estándar de los productos y los reactivos es igual a la diferencia entre sus energías de Gibbs estándar de formación, de modo que en la práctica $\Delta_r G^\circ$ se calcula a partir de

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(B) - \Delta_f G^\circ(A) \qquad (7.7)$$

En condiciones de equilibrio, $\Delta_r G = 0$. La relación entre las presiones parciales en el equilibrio se indica con K, y la ec. 7.5 pasa a ser

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

Si redistribuimos esta expresión, queda

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ \qquad K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{\text{equilibrio}} \qquad (7.8)^\circ$$

Material protegido por derechos de autor

Esta relación es un caso especial de una de las ecuaciones más importantes de la termodinámica química: es el vínculo entre cuadros de datos termodinámicos, como los de la *Sección de datos* que se encuentra al final de este volumen, y la **constante de equilibrio**, K, de gran importancia química.

Interpretación molecular 7.1 *Tendencia al equilibrio*

En términos moleculares, el mínimo en la energía de Gibbs, que corresponde a $\Delta_r G = 0$, tiene su origen en la energía de Gibbs de la mezcla de dos gases. Por lo tanto, una contribución importante a la posición del equilibrio químico es la mezcla de los productos con los reactivos a medida que se forman los productos.

Consideremos una reacción hipotética en la que las moléculas de A se modifican a moléculas de B sin mezclarse. La energía de Gibbs del sistema se modifica de $G°(A)$ a $G°(B)$ en proporción a la cantidad de B formado, y la pendiente del gráfico de G en función del avance de la reacción es una constante igual a $\Delta_r G°$ en todos los estadios de reacción (Fig. 7.3). No existe un mínimo intermedio en el gráfico. Sin embargo, en realidad, las moléculas de B que se forman se mezclan con las moléculas de A restantes. Hemos visto que en un proceso de mezcla, el cambio de energía de Gibbs está dado por la ec. 5.27 ($\Delta_{mezcla}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$). Esta expresión hace una contribución en forma de U al cambio total de energía de Gibbs. Como podemos ver en la figura 7.3, aquí la energía de Gibbs tiene un mínimo intermedio, y su posición corresponde a la composición de equilibrio de la mezcla de reacción.

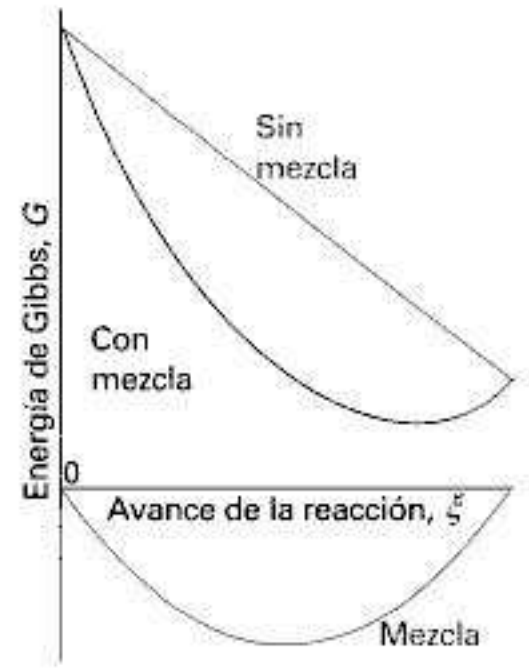


Fig. 7.3 Si se ignora la mezcla de reactantes y productos, la energía de Gibbs se modifica en forma lineal a partir de su valor inicial (reactantes puros) hasta su valor final (productos puros) y la pendiente de la recta es $\Delta_r G°$. Sin embargo, a medida que los productos se forman, hay una contribución a la energía de Gibbs que proviene de su mezcla (curva inferior). La suma de las dos contribuciones posee un mínimo, que corresponde a la composición en equilibrio del sistema.

Vemos en la ec. 7.8 que cuando $\Delta_r G° > 0$, la constante de equilibrio $K < 1$. Por lo tanto, en condiciones de equilibrio la presión parcial de A excede a la de B, es decir que el reactivo A predomina en el equilibrio. Cuando $\Delta_r G° < 0$, la constante de equilibrio $K > 1$, y en condiciones de equilibrio la presión parcial de B excede a la de A. En este caso, el producto B predomina en el equilibrio.

(b) Caso general de una reacción

El razonamiento que lleva a la ec. 7.8 se puede extender al caso de una reacción general. Para ello, en primer lugar, se debe generalizar el concepto de avance de la reacción.

Supongamos que tenemos la reacción $2\,A + B \rightarrow 3\,C + D$. Una forma más sofisticada de expresar la ecuación química es escribirla en forma simbólica

$$0 = 3\,C + D - 2\,A - B$$

restando los reactivos en ambos miembros (y reemplazando la flecha por el signo igual). La ecuación toma la forma

$$0 = \sum_J \nu_J J \tag{7.9}$$

donde J indica las sustancias y ν_J son los **números estequiométricos** correspondientes a la ecuación química. En nuestro ejemplo, los valores de estos números son $\nu_A = -2$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = +3$ y $\nu_D = +1$. El número estequiométrico es positivo para los productos y negativo para los reactivos. Definimos ξ de manera tal que, si se modifica en $\Delta\xi$, el cambio en la cantidad de una sustancia J es $\nu_J \Delta\xi$.

Ejemplo 7.1 *Identificación de los números estequiométricos*

Para expresar la ecuación

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g) \tag{7.10}$$

Copyrighted material

en la notación de la ec. 7.9, la reordenamos a

$$0 = 2\,NH_3(g) - N_2(g) - 3\,H_2(g)$$

y luego identificamos los números estequiométricos como $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$, y $\nu_{NH_3} = +2$. Por lo tanto, si al comienzo hay 10 moles de N_2, al cambiar el avance de la reacción de $\xi = 0$ a $\xi = 1$ mol, lo que significa que $\Delta\xi = +1$ mol, la cantidad de N_2 varía de 10 moles a 9 moles. Cuando $\xi = 10$ moles, se ha consumido todo el N_2. Cuando $\Delta\xi = +1$ mol, la cantidad de H_2 se modifica en $-3 \times (1\text{ mol}) = -3$ moles y la cantidad de NH_3 se modifica en $+2 \times (1\text{ mol}) = +2$ moles.

Nota sobre buenas prácticas Los *números* estequiométricos pueden ser positivos o negativos; los *coeficientes* estequiométricos son siempre positivos. Sin embargo, son pocos los que hacen distinción entre estos dos tipos de magnitudes.

La energía de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$, se define del mismo modo que antes, en la ec. 7.1. En la *Justificación 7.1* demostramos que la energía de Gibbs de reacción siempre se puede escribir como

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \tag{7.11}$$

con la energía de Gibbs estándar de reacción calculada a partir de

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Productos}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactivos}} \nu \Delta_f G^\ominus \tag{7.12a}$$

o, más formalmente,

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J) \tag{7.12b}$$

El cociente de reacción, Q, tiene la forma de

$$Q = \frac{\text{actividad de los productos}}{\text{actividad de los reactivos}} \tag{7.13a}$$

donde la actividad de cada especie está elevada a la potencia dada por su coeficiente estequiométrico. Más formalmente, para escribir la expresión general de Q introducimos el símbolo Π, que indica el producto de lo que sigue (como Σ indica la suma), y definimos Q como

$$Q = \prod_J a_J^{\nu_J} \tag{7.13b}$$

Dado que los reactivos tienen números estequiométricos negativos, al escribir el producto en forma explícita aparecen en forma automática como denominadores. Recordemos del Cuadro 5.3 que para sólidos y líquidos puros la actividad es 1, y estas sustancias no contribuyen a Q aunque aparezcan en la ecuación química.

Ejemplo 7.2 *Representación del cociente de reacción*

Supongamos que tenemos la reacción $2\,A + 3\,B \rightarrow C + 2\,D$, en cuyo caso $\nu_A = -2$, $\nu_B = -3$, $\nu_C = +1$, y $\nu_D = +2$. El cociente de reacción es

$$Q = a_A^{-2} a_B^{-3} a_C a_D^2 = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}$$

Material protegido por derechos de autor

Justificación 7.1 *Dependencia de la energía de Gibbs de reacción con el cociente de reacción*

Consideremos la reacción con números estequiométricos ν_J. Al avanzar la reacción en $d\xi$, las cantidades de reactivos y de productos varían en $dn_J = \nu_J d\xi$. El cambio infinitesimal resultante en la energía de Gibbs a temperatura y presión constantes es

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J \mu_J \nu_J d\xi = \left(\sum_J \nu_J \mu_J \right) d\xi \tag{7.14}$$

Luego

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J \tag{7.15}$$

Recuérdese que el potencial químico de una sustancia J se relaciona con su actividad mediante la ec. 5.25 ($\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J$). Sustituyendo esta expresión en la ec. 7.15, obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \overbrace{\sum_J \nu_J \mu_J^\ominus}^{\Delta_r G^\ominus} + RT \sum_J \nu_J \ln a_J \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \sum_J \ln a_J^{\nu_J} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \overbrace{\prod_J a_J^{\nu_J}}^{Q} \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \end{aligned}$$

donde Q está dado por la ec. 7.13b.

Comentario 7.2
Recuérdese que $a \ln x = \ln x^a$ y $\ln x + \ln y + \cdots = \ln xy \cdots$, entonces $\sum_i \ln x_i = \ln \left(\prod_i x_i \right)$.

Ahora se puede concluir el razonamiento empleando la ec. 7.11. En condiciones de equilibrio, la pendiente de G es cero: $\Delta_r G = 0$. Las actividades tienen sus valores de equilibrio y podemos escribir

$$K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J} \right)_{\text{equilibrio}} \tag{7.16}$$

Esta expresión tiene la misma forma que Q, ec. 7.13, pero se evalúa utilizando las actividades en el equilibrio. A partir de ahora, no se consignará más el subíndice "equilibrio", y se deducirá del contexto que para K utilizamos valores de equilibrio y para Q utilizamos los valores del estadio de reacción especificado.

Una constante de equilibrio K expresada en términos de actividades (o fugacidades) se denomina **constante de equilibrio termodinámica**. Nótese que, dado que las actividades son números sin unidades, la constante de equilibrio termodinámica tampoco tiene unidades. En aplicaciones elementales, las actividades de la ec. 7.16 se reemplazan por los valores numéricos de molalidad (es decir, reemplazando a_J por $b_J/b^\ominus$, donde $b^\ominus = 1$ mol kg^{-1}), concentraciones molares (es decir, como $[J]/c^\ominus$, donde $c^\ominus = 1$ mol dm^{-3}), o los valores numéricos de las presiones parciales (es decir, por $p_J/p^\ominus$, donde $p^\ominus = 1$ bar). En estos casos, las expresiones resultantes son sólo aproximadas. La aproximación es errónea especialmente en soluciones de electrolitos, en las que los coeficientes de actividad difieren de 1, incluso en soluciones muy diluidas (Sección 5.9).

Material protegido por derechos de autor

Ejemplo 7.3 *Expresión de una constante de equilibrio*

La constante de equilibrio para un equilibrio heterogéneo $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ es

$$K = a_{CaCO_3(s)}^{-1} a_{CaO(s)} a_{CO_2(g)} = \frac{\overbrace{a_{CaO(s)} a_{CO_2(g)}}^{1}}{\underbrace{a_{CaCO_3(s)}}_{1}} = a_{CO_2}$$

(Cuadro 5.3). Si tratamos al dióxido de carbono como un gas ideal, podemos escribir

$$K = p_{CO_2}/p^\circ$$

y concluir que, en este caso, la constante de equilibrio es el valor numérico de la presión de vapor de descomposición del carbonato de calcio.

Comentario 7.3
En el capítulo 17 se verá que es posible expresar el miembro derecho de la ec. 7.17 en términos de datos espectroscópicos para sustancias en fase gaseosa; esta expresión también permite vincular la espectroscopia y la composición en el equilibrio.

En este punto establecemos $\Delta_r G = 0$ en la ec. 7.11 y reemplazamos Q por K. Se obtiene

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ \tag{7.17}$$

Ésta es una relación termodinámica exacta y muy importante, que nos permite predecir la constante de equilibrio de cualquier reacción a partir de los cuadros de datos termodinámicos, y predecir por lo tanto la composición en condiciones de equilibrio de la mezcla de reacción.

Ejemplo desarrollado 7.1 *Cálculo de la constante de equilibrio*

Calcule la constante de equilibrio de la reacción de síntesis del amoníaco, ec. 7.10, a 298 K y muestre cómo se relaciona K con las presiones parciales de las sustancias en equilibrio cuando la presión total es lo suficientemente baja y se puede tratar a los gases como ideales.

Método Se calcula la energía de Gibbs estándar de reacción a partir de la ec. 7.12 y luego se determina el valor de la constante de equilibrio utilizando la ec. 7.17. La expresión para la constante de equilibrio se obtiene de la ec. 7.16 en la que, dado que los gases se toman como ideales, se reemplaza cada actividad por la relación p/p°, donde p la presión parcial.

Respuesta La energía de Gibbs estándar de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= 2\Delta_f G^\circ(NH_3, g) - \{\Delta_f G^\circ(N_2, g) + 3\Delta_f G^\circ(H_2, g)\} \\ &= 2\Delta_f G^\circ(NH_3, g) = 2 \times (-16{,}5 \text{ kJ mol}^{-1})\end{aligned}$$

luego,

$$\ln K = -\frac{2 \times (-16{,}5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8{,}3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = \frac{2 \times 16{,}5 \times 10^3}{8{,}3145 \times 298}$$

Por lo tanto, $K = 6{,}1 \times 10^5$. Este resultado es termodinámicamente exacto. La constante de equilibrio termodinámica de esta reacción es

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3}$$

Material protegido por derechos de autor

y esta relación tiene exactamente el valor que hemos calculado. A baja presión total, las actividades se pueden reemplazar por las correspondientes relaciones $p/p^{\ominus}$, donde p es la presión parcial, y se obtiene una forma aproximada de la constante de equilibrio

$$K = \frac{(p_{NH_3}/p^{\ominus})^2}{(p_{N_2}/p^{\ominus})(p_{H_2}/p^{\ominus})^3} = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\ominus 2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

Autoevaluación 7.1 Evalúe la constante de equilibrio para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ a 298 K. [$K = 0{,}15$]

Ejemplo desarrollado 7.2 *Estimación del grado de disociación en el equilibrio*

El grado de disociación, α, se define como la fracción de reactivo descompuesta; si la cantidad inicial de reactivo es n, y la cantidad en equilibrio es n_{eq}, entonces $\alpha = (n - n_{eq})/n$. La energía de Gibbs estándar de reacción de la descomposición $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ es +118,08 kJ mol^{-1} a 2 300 K. ¿Cuál es el grado de disociación del H_2O a 2 300 K y 1,00 bar?

Método La constante de equilibrio se obtiene a partir de la energía de Gibbs estándar de reacción mediante la ec. 7.17. Hay que encontrar la relación entre el grado de disociación, α, y K, y luego calcular su valor numérico. Exprese la composición en el equilibrio en términos de α y resuelva α en términos de K. Dado que el valor de la energía de Gibbs estándar de reacción es elevado y positivo, podemos anticipar que K será pequeño, y por lo tanto $\alpha \ll 1$, lo que nos permite hacer aproximaciones y obtener su valor numérico.

Respuesta La constante de equilibrio se obtiene de la ec. 7.17 de la forma

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT} = -\frac{(+118{,}08 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1})}{(8{,}3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (2\ 300\ \text{K})}$$
$$= -\frac{118{,}08 \times 10^3}{8{,}3145 \times 2\ 300}$$

Por lo tanto, $K = 2{,}08 \times 10^{-3}$. La composición en el equilibrio se puede expresar en términos de α mediante el siguiente cuadro:

	H_2O	H_2	O_2	
Cantidad inicial	n	0	0	
Cambio hasta alcanzar el equilibrio	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2}\alpha n$	
Cantidad en el equilibrio	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$	Total: $(1+\frac{1}{2}\alpha)n$
Fracción molar, x_J	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	
Presión parcial, p_J	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	

en donde, para las entradas de la última fila utilizamos $p_J = x_J p$ (ec. 1.13). Por lo tanto, la constante de equilibrio es

$$K = \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

Copyrighted material

En esta expresión hemos escrito p en lugar de $p/p^\ominus$, para simplificar la notación. Ahora hacemos la aproximación de $\alpha \ll 1$, y obtenemos

$$K \approx \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{2^{1/2}}$$

En las condiciones establecidas, $p = 1{,}00$ bar (es decir, $p/p^\ominus = 1{,}00$), y $\alpha = (2^{1/2}K)^{2/3} = 0{,}0205$. Es decir, se descompuso un 2 por ciento del agua.

Nota sobre buenas prácticas Controle siempre que la aproximación utilizada sea compatible con la respuesta final. En este caso $\alpha \ll 1$ es congruente con la suposición original.

Autoevaluación 7.2 Sabiendo que la energía de Gibbs de reacción estándar a 2 000 K es +135,2 kJ mol^{-1} para esta reacción, suponga que se hace pasar vapor a 200 kPa a través de un tubo a esa temperatura. Calcule la fracción molar de O_2 presente en el gas que se obtiene. [0,00221]

(c) Relación entre las constantes de equilibrio

El único problema que queda es expresar la constante de equilibrio termodinámica en términos de fracciones molares, x_J, o molalidades, b_J, de las sustancias. Para ello, necesitamos conocer los coeficientes de actividad y luego utilizar $a_J = \gamma_J x_J$ o $a_J = \gamma_J b_J / b^\ominus$ (recuérdese que los coeficientes de actividad dependen de la elección). Por ejemplo, en este último caso, para un equilibrio de la forma $A + B \rightleftharpoons C + D$, en el que las cuatro sustancias son solutos, escribimos

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \times \frac{b_C b_D}{b_A b_B} = K_\gamma K_b \qquad (7.18)$$

Los coeficientes de actividad se deben evaluar en la composición de la mezcla en equilibrio (p. ej., utilizando una de las expresiones de Debye-Hückel, Sección 5.9), que puede llevar a cálculos complicados, dado que los coeficientes de actividad se conocen sólo si es conocida la composición en el equilibrio. En aplicaciones elementales, y para comenzar con el cálculo iterativo de las concentraciones en un ejemplo real, asumimos que los coeficientes de actividad son tan cercanos a la unidad que $K_\gamma = 1$. Luego obtenemos el resultado ampliamente utilizado en química elemental, $K \approx K_b$, y tratamos al equilibrio en términos de molalidades (o concentraciones molares).

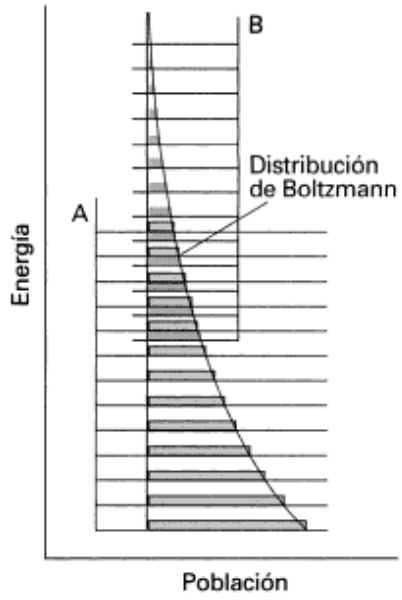


Fig. 7.4 Distribución de Boltzmann de poblaciones en los niveles de energía de dos especies A y B con niveles de energía de densidad similar; en este ejemplo, la reacción A → B es endotérmica. La mayor parte de la población se asocia con la especie A que predomina en el equilibrio.

Interpretación molecular 7.2 *Origen molecular de la constante de equilibrio*

Podemos comprender mejor el origen y significado de la constante de equilibrio si consideramos la distribución de Boltzmann de las moléculas en los estados posibles de un sistema compuesto por reactivos y productos (véase *Interpretación molecular 3.1*). Cuando los átomos pueden intercambiar sus átomos acompañantes, como ocurre en una reacción, los estados posibles del sistema incluyen disposiciones en las que los átomos están presentes en forma de reactivos y en forma de productos: estas disposiciones tienen niveles de energía característicos, pero la distribución de Boltzmann sólo distingue sus energías y no sus identidades. Los átomos se distribuyen en ambos conjuntos de niveles de energía de acuerdo con la distribución de Boltzmann (Fig. 7.4). A una determinada temperatura, existe una distribución específica para cada población y, por tanto, una composición específica de la mezcla de reacción.

Como se ve en la ilustración, si las disposiciones de los niveles de energía molecular de los reactivos y los productos son similares, la especie dominante en una mezcla de reacción en el equilibrio será la especie con menores niveles de energía.

Material protegido por derechos de autor

Sin embargo, la presencia de la energía de Gibbs en la expresión indica que la entropía participa del mismo modo que la energía. Podemos apreciar su papel en la figura 7.5. Vemos que, si bien los niveles de energía de B son más elevados que los de A, en este caso están mucho menos espaciados. Como consecuencia de esto, su población total puede ser importante y B puede dominar en la mezcla de reacción en el equilibrio. Los niveles de energía menos espaciados se correlacionan con una mayor entropía (véase *Interpretación molecular 3.1*); en este caso, vemos que los efectos de la entropía dominan sobre los efectos energéticos negativos. Esta competencia se expresa en la ec. 7.17, como se ve con mayor claridad si utilizamos $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ y escribimos

$$K = e^{-\Delta_r H^\ominus/RT} e^{\Delta_r S^\ominus/R} \tag{7.19}$$

Nótese que una entalpía de reacción positiva produce disminución de la constante de equilibrio (es decir, la composición en el equilibrio de una reacción endotérmica favorece a los reactivos). Sin embargo, si hay entropía de reacción positiva, la composición en el equilibrio favorecerá a los productos, a pesar del carácter endotérmico de la reacción.

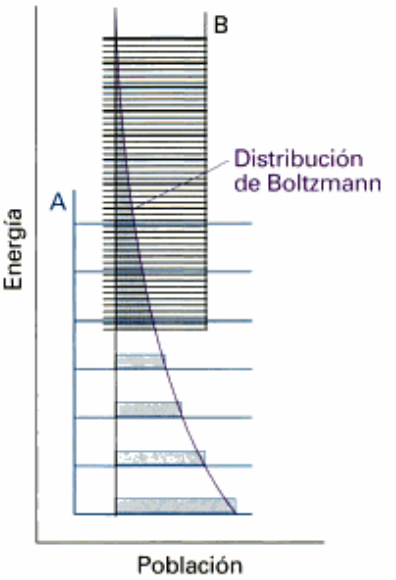


Fig. 7.5 Aunque la reacción A → B es endotérmica, la densidad de los niveles de energía en B es mucho mayor que en A, y la población asociada con B es mayor que la asociada con A. Por lo tanto, B predomina en el equilibrio.

(d) Equilibrio en sistemas biológicos

Vimos en la Sección 5.7 que en los sistemas biológicos es apropiado adoptar el estado estándar biológico, en el cual $a_{H^+} = 10^{-7}$ y $pH = -\log a_{H^+} = 7$. De la ec. 5.56 deducimos que la relación entre las energías de Gibbs de reacción estándar biológica y termodinámica para una reacción de la forma

$$A + \nu H^+(aq) \rightarrow P \tag{7.20a}$$

es

$$\Delta_r G^\oplus = \Delta_r G^\ominus + 7\nu RT \ln 10 \tag{7.20b}$$

Nótese que si no participan iones hidrógeno en la reacción, no hay diferencia entre los dos valores estándar ($\nu = 0$).

Ejemplo 7.4 *Uso del estado estándar biológico*

Suponga la reacción

$$NADH(aq) + H^+(aq) \rightarrow NAD^+(aq) + H_2(g)$$

a 37°C, para la cual $\Delta_r G^\ominus = -21{,}8$ kJ mol^{-1}. NADH es la forma reducida del compuesto nicotinamida adenina dinucleótido, y NAD^+ es su forma oxidada; estas moléculas tienen un papel importante en los últimos estadios del proceso respiratorio. Dado que $\nu = 1$ y $7 \ln 10 = 16{,}1$, deducimos que

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\oplus &= -21{,}8 \text{ kJ mol}^{-1} + 16{,}1 \times (8{,}3145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (310 \text{ K}) \\ &= +19{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Nótese que el valor estándar biológico tiene signo opuesto (en este ejemplo) al del valor termodinámico estándar: la concentración de iones hidronio mucho menor (en un orden de magnitud siete veces menor) a pH = 7 que a pH = 0, hace que la reacción inversa sea espontánea.

Autoevaluación 7.3 Para una determinada reacción de la forma $A \rightarrow B + 2\,H^+$ en solución acuosa, se halló que $\Delta_r G^\ominus = +20$ kJ mol^{-1} a 28°C. Estime el valor de $\Delta_r G^\oplus$. [−61 kJ mol^{-1}]

Material protegido por derechos de autor

Respuesta del equilibrio a las distintas condiciones

El equilibrio responde a cambios en la presión, temperatura y concentración de los reactivos y los productos. La presencia de un catalizador o una enzima (catalizador biológico) no afecta la constante de equilibrio de una reacción. Como se verá en detalle en las Secciones 22.5 y 25.6, los catalizadores aumentan la velocidad a la que se alcanza el equilibrio pero no afectan su posición. Sin embargo, es importante notar que en la industria las reacciones rara vez alcanzan el equilibrio, en parte debido a la velocidad a la que se mezclan los reactantes.

7.3 Cómo responde el equilibrio a las variaciones de presión

La constante de equilibrio depende del valor de $\Delta_r G^\ominus$, que se define a una presión estándar única. El valor de $\Delta_r G^\ominus$, y por lo tanto de K, es independiente de la presión a la cual se establece el equilibrio. Formalmente, podemos expresar esta independencia de la siguiente manera

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{7.21}$$

La conclusión de que K es independiente de la presión no significa necesariamente que la composición en el equilibrio es independiente de la presión, y sus efectos dependen de cómo ésta se aplica. Podemos aumentar la presión dentro de un tubo de reacción si inyectamos en él un gas inerte. Sin embargo, para gases ideales, el agregado de un gas no modifica las presiones parciales de los gases en reacción: la presión parcial de un gas ideal es la presión que éste ejercería si estuviera solo en el recipiente, de modo que la presencia de otro gas no tiene ningún efecto. La presurización mediante agregado de un gas inerte no ejerce efecto sobre la composición del sistema en equilibrio (siempre que los gases sean ideales). La presión del sistema se puede aumentar si se colocan los gases en un volumen más pequeño (es decir, por compresión). Aquí las presiones parciales individuales se modifican pero su relación se mantiene constante (como se ve en la constante de equilibrio). Considérese, por ejemplo, el equilibrio A $\rightleftharpoons$ 2 B de gases ideales, para el cual la constante de equilibrio es

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus}$$

El miembro derecho de esta expresión se mantiene constante sólo si un aumento de p_A anula un aumento en el *cuadrado* de p_B. Este aumento relativamente acentuado de p_A comparado con el de p_B se producirá si la composición en el equilibrio se desplaza a favor de A a expensas de B. Luego, el número de moléculas de A aumenta a medida que disminuye el volumen del recipiente y su presión parcial aumentará más rápidamente que si se tratase de un simple cambio de volumen (Fig. 7.6).

El aumento del número de moléculas de A y la correspondiente disminución del número de moléculas de B en el equilibrio A $\rightleftharpoons$ 2 B es un caso especial de un principio propuesto por el químico francés Henri Le Chatelier.[1] El **principio de Le Chatelier** establece que:

> Un sistema en equilibrio, sujeto a una alteración, responde de manera tal que tiende a minimizar el efecto de la alteración.

El principio implica que si un sistema en equilibrio se comprime, la reacción se ajustará de manera tal que minimizará el aumento de presión. Esto se puede lograr disminuyendo el número de partículas en la fase gaseosa, lo que implica un desplazamiento de A $\leftarrow$ 2 B.

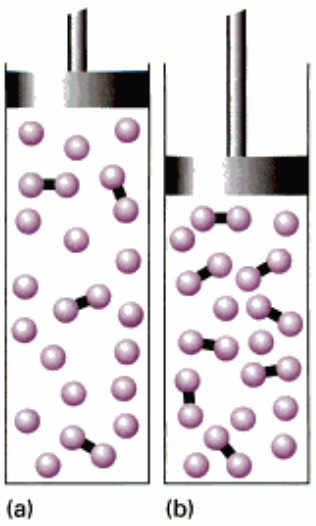


Fig. 7.6 Cuando se comprime una reacción en equilibrio (de *a* a *b*), ésta responde disminuyendo el número de moléculas en la fase gaseosa (en este caso produciendo dímeros representados por las esferas unidas).

[1] Le Chatelier inventó también la soldadura de oxiacetileno.

Material protegido por derechos de autor

Para tratar el efecto de la compresión en forma cuantitativa, suponemos que tenemos una cantidad inicial n de A (sin nada de B). En condiciones de equilibrio la cantidad de A es $(1-\alpha)n$ y la cantidad de B es $2\alpha n$, siendo α el grado de disociación de A en 2B. Por lo tanto, las fracciones molares presentes en el equilibrio son

$$x_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \qquad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

La constante de equilibrio de la reacción es

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\circ} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p p^\circ} = \frac{4\alpha^2 (p/p^\circ)}{1-\alpha^2}$$

que se redistribuye en

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4p/Kp^\circ} \right)^{1/2} \tag{7.22}$$

Esta fórmula muestra que, aunque K es independiente de la presión, las cantidades de A y B dependen de la presión (Fig. 7.7). Demuestra también que, de acuerdo al principio de Le Chatelier, al aumentar p disminuye α.

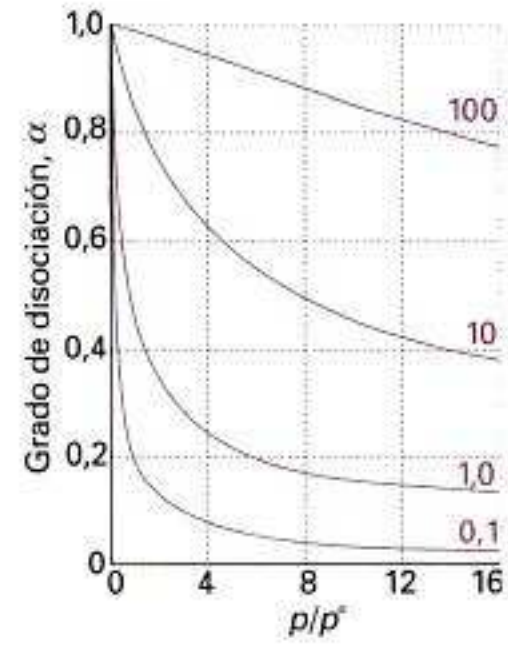


Fig. 7.7 Relación entre la presión y el grado de disociación, α, en el equilibrio para una reacción $A(g) \rightleftharpoons 2\,B(g)$ para distintos valores de la constante de equilibrio K. El valor $\alpha = 0$ corresponde a A puro; $\alpha = 1$ corresponde a B puro.

Exploración Represente x_A y x_B en función de la presión p para distintos valores de la constante de equilibrio K.

Ejemplo 7.5 *Predicción del efecto de compresión*

Para predecir el efecto del aumento de la presión sobre la composición de la síntesis de amoníaco en el equilibrio, ec. 7.10, tomamos en cuenta que el número de moléculas de gas disminuye (de 4 a 2). El principio de Le Chatelier predice que un aumento de la presión favorece al producto. La constante de equilibrio es

$$K = \frac{p_{NH_3}^2 p^{\circ 2}}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 p^2 p^{\circ 2}}{x_{N_2} x_{H_2}^3 p^4} = \frac{K_x p^{\circ 2}}{p^2}$$

en donde K_x es la parte de la expresión de la constante de equilibrio que contiene las fracciones molares en equilibrio de reactivos y productos (nótese que, a diferencia de K, K_x no es una constante de equilibrio). Por lo tanto, al duplicar la presión, K_x aumenta en un factor de 4 para preservar el valor de K.

Autoevaluación 7.4 Prediga el efecto de un aumento de presión de 10 veces sobre la composición en equilibrio de la reacción $3\,N_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\,N_3H(g)$.

[aumento de 100 veces de K_x]

7.4 Respuesta del equilibrio a las variaciones de temperatura

El principio de Le Chatelier predice que al aumentar la temperatura, un sistema en equilibrio tiende a desplazarse en la dirección de la reacción endotérmica, para que la energía sea absorbida como calor y el aumento de temperatura se contrarreste. Por el contrario, al disminuir la temperatura, se espera que el equilibrio se desplace en dirección exotérmica, para que la liberación de energía contrarreste la disminución de la temperatura. Estas conclusiones se pueden resumir de la siguiente manera:

Reacciones exotérmicas: el aumento de la temperatura favorece a los reactivos.

Reacciones endotérmicas: el aumento de la temperatura favorece a los productos.

Justificaremos ahora estos comentarios, y veremos cómo expresar los cambios en forma cuantitativa.

Copyrighted material

(a) Ecuación de van't Hoff

La **ecuación de van't Hoff**, que se deriva en la *Justificación 7.2*, es una expresión de la pendiente del gráfico de la constante de equilibrio (específicamente, ln K) en función de la temperatura. Se puede expresar de dos maneras

$$\text{(a)}\ \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \qquad \text{(b)}\ \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}(1/T)}=-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \tag{7.23}$$

Justificación 7.2 *Ecuación de van't Hoff*

De la ec. 7.17 sabemos que

$$\ln K=-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

Si derivamos ln K con respecto a la temperatura obtenemos

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T}=-\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}(\Delta_r G^\ominus/T)}{\mathrm{d}T}$$

Las derivadas son totales pues K y $\Delta_r G^\ominus$ dependen sólo de la temperatura, no de la presión. Para desarrollar esta ecuación utilizamos la ecuación de Gibbs-Helmholtz (ec. 3.53) en la forma

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_r G^\ominus/T)}{\mathrm{d}T}=-\frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2}$$

donde $\Delta_r H^\ominus$ es la entalpía de reacción estándar a temperatura T. Combinando ambas ecuaciones obtenemos la ecuación de van't Hoff, ec. 7.23a. La segunda forma de la ecuación se obtiene a partir de

$$\frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}T}=-\frac{1}{T^2}, \qquad \text{y} \quad \mathrm{d}T=-T^2\mathrm{d}(1/T)$$

Al sustituir en la ec. 7.23a queda

$$-\frac{\mathrm{d}\ln K}{T^2\mathrm{d}(1/T)}=\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

que, simplificada, es la ec. 7.23b.

La ec. 7.23a muestra que $\mathrm{d}\ln K/\mathrm{d}T<0$ (y por lo tanto $\mathrm{d}K/\mathrm{d}T<0$) para una reacción exotérmica en condiciones estándar ($\Delta_r H^\ominus<0$). Una pendiente negativa indica que ln K, y por lo tanto K disminuye al aumentar la temperatura. Por lo tanto, como afirmamos antes, en una reacción exotérmica el equilibrio se desplaza hacia los reactivos. En una reacción endotérmica ocurre lo contrario.

Podemos comprender la base termodinámica de este comportamiento a partir de la expresión $\Delta_r G^\ominus=\Delta_r H^\ominus-T\Delta_r S^\ominus$, escrita en la forma $-\Delta_r G^\ominus/T=-\Delta_r H^\ominus/T+\Delta_r S^\ominus$. Cuando la reacción es exotérmica, $-\Delta_r H^\ominus/T$ corresponde a un cambio positivo de entropía del medio y favorece la formación de productos. Al aumentar la temperatura, $-\Delta_r H^\ominus/T$ disminuye, y el aumento de entropía del medio tiene menor influencia. Como consecuencia, el equilibrio no se desplaza tan hacia la derecha. Cuando la reacción es endotérmica, el principal factor es el aumento de entropía del sistema de reacción. La importancia del cambio de entropía desfavorable del medio disminuye al aumentar la temperatura (porque $\Delta_r H^\ominus/T$ es menor), y la reacción puede desplazarse hacia los productos.

Material protegido por derechos de autor

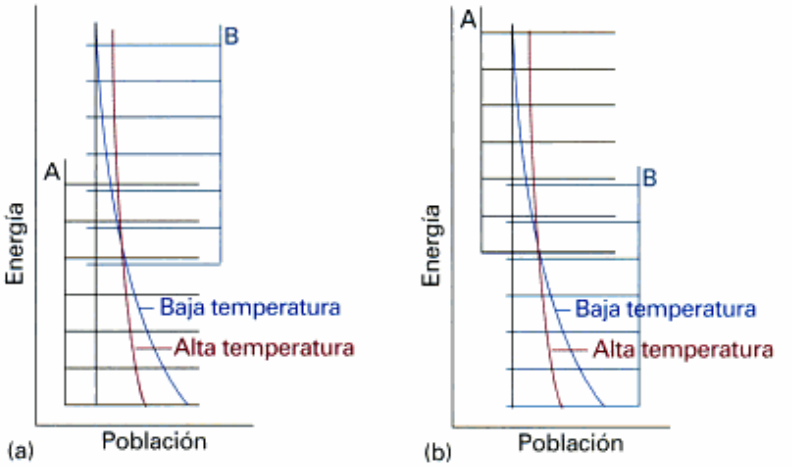


Fig. 7.8 El efecto de la temperatura sobre el equilibrio químico se puede interpretar en términos del cambio en la distribución de Boltzmann con la temperatura y su efecto sobre la población de las especies. (a) En una reacción endotérmica, al aumentar la temperatura, la población de B aumenta a expensas de A. (b) En una reacción exotérmica ocurre lo contrario.

Interpretación molecular 7.3 *Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura*

En la figura 7.8a se muestra la disposición típica de los niveles de energía en una reacción endotérmica. Al aumentar la temperatura, la distribución de Boltzmann se ajusta y las poblaciones se modifican. Esta modificación corresponde a un aumento de la población de los estados de energía más elevada a expensas de la población de los estados de energía más baja. Vemos que aumenta la población en los estados que surgen de las moléculas de B a expensas de las moléculas de A. Por lo tanto, aumenta la población total de estados de B, y B aumenta en la mezcla en equilibrio. Inversamente, si la reacción es exotérmica (Fig. 7.8b) el aumento de temperatura aumenta la población de los estados de A (que comienza a niveles más elevados) a expensas de los estados de B, de modo que los reactantes se hacen más abundantes.

Ejemplo desarrollado 7.3 *Medición de la entalpía de reacción*

Los datos que siguen muestran la variación con la temperatura de la constante de equilibrio de la reacción $Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + CO_2(g)$. Calcule la entalpía de reacción estándar de la descomposición.

T/K	350	400	450	500
K	$3{,}98 \times 10^{-4}$	$1{,}41 \times 10^{-2}$	$1{,}86 \times 10^{-1}$	1,48

Método De la ec. 7.23b se deduce que, si asumimos que la entalpía de reacción es independiente de la temperatura, la representación de $-\ln K$ en función de $1/T$ es una línea recta de pendiente $\Delta_r H^\circ/R$.

Respuesta Representamos el siguiente cuadro:

T/K	350	400	450	500
$(10^3\ \mathrm{K})/T$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	−0,39

Estos puntos se representan en la figura 7.9. La pendiente del gráfico es $+9{,}6 \times 10^3$, y

$$\Delta_r H^\circ = (+9{,}6 \times 10^3\ \mathrm{K}) \times R = +80\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

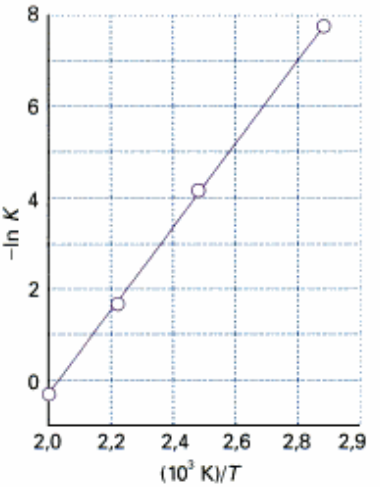


Fig. 7.9 Si representamos $-\ln K$ en función de $1/T$, se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a $\Delta_r H^\circ/R$ si la entalpía de reacción estándar no varía de manera apreciable con la temperatura. Éste es un método no calorimétrico para la determinación de la entalpía de reacción.

Exploración La constante de equilibrio de una reacción se ajusta a la expresión $\ln K = a + b/(T/\mathrm{K}) + c/(T/\mathrm{K})^3$ en cierto intervalo de temperaturas. (a) Escriba expresiones para $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$. (b) Represente $\ln K$ en función de $1/T$ entre 400 K y 600 K para $a = -2{,}0$, $b = -1{,}0 \times 10^3$ y $c = 2{,}0 \times 10^7$.

Material protegido por derechos de autor

Autoevaluación 7.5 La constante de equilibrio de la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ es $4{,}0 \times 10^{24}$ a 300 K, $2{,}5 \times 10^{10}$ a 500 K, y $3{,}0 \times 10^{4}$ a 700 K. Estime la entalpía de reacción a 500 K. [-200 kJ mol^{-1}]

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura brinda un método no calorimétrico de determinación de $\Delta_r H^\ominus$. Una desventaja es que la entalpía de reacción depende de la temperatura, de modo que el gráfico no es perfectamente lineal. Sin embargo, la dependencia con la temperatura en muchos casos es débil, y el gráfico es razonablemente una recta. En la práctica, este método no es muy exacto, pero a menudo es el único método disponible.

(b) El valor de *K* a distintas temperaturas

Para encontrar el valor de la constante de equilibrio a temperatura T_2 en términos de su valor K_1 a otra temperatura T_1, integramos la ec. 7.23b entre estas dos temperaturas:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{1}{R}\int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^\ominus \mathrm{d}(1/T) \tag{7.24}$$

Si suponemos sólo una leve variación de $\Delta_r H^\ominus$ con la temperatura en el intervalo de interés, podemos sacarla fuera de la integral. Luego

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{7.25}$$

Ejemplo 7.6 *Estimación de la constante de equilibrio a distinta temperatura*

Para estimar la constante de equilibrio de la síntesis de amoníaco a 500 K a partir de su valor a 298 K ($6{,}1 \times 10^5$ para la reacción indicada en la ec. 7.10), utilizamos la entalpía de reacción estándar, que se puede obtener del Cuadro 2.7 en la *Sección de datos* utilizando $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus(NH_3, g)$, y asumimos que su valor es constante en todo el intervalo de temperaturas. Luego, para $\Delta_r H^\ominus = -92{,}2$ kJ mol^{-1}, a partir de la ec. 7.25 encontramos

$$\begin{aligned}\ln K_2 &= \ln(6{,}1 \times 10^5) - \frac{(-92{,}2 \times 10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}})}{8{,}3145\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}}\left(\frac{1}{500\ \mathrm{K}} - \frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right) \\ &= -1{,}71\end{aligned}$$

Por lo tanto $K_2 = 0{,}18$, un valor menor que a 298 K, como es esperable para esta reacción exotérmica.

Autoevaluación 7.6 La constante de equilibrio para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ se calculó en la *Autoevaluación 7.1*. Estime su valor a 100°C. [15]

El conocimiento de la dependencia de la constante de equilibrio de una reacción con la temperatura nos puede ayudar en el diseño de procesos de laboratorio e industriales. Por ejemplo, los productos químicos sintéticos pueden mejorar el rendimiento de una reacción al cambiar la temperatura de la mezcla de reacción. Además, la reducción de un óxido metálico con carbono o monóxido de carbono produce la extracción del metal si el proceso se realiza a una temperatura a la cual la constante de equilibrio de la reacción es mucho mayor que uno.

Material protegido por derechos de autor

IMPACTO EN LA INGENIERÍA

I7.1 Obtención de metales a partir de sus óxidos

Se pueden obtener metales a partir de sus óxidos por reducción con carbono o monóxido de carbono siempre que alguno de los siguientes equilibrios

$$MO(s) + C(s) \rightleftharpoons M(s) + CO(g)$$
$$MO(s) + \tfrac{1}{2}C(s) \rightleftharpoons M(s) + \tfrac{1}{2}CO_2(g)$$
$$MO(s) + CO(g) \rightleftharpoons M(s) + CO_2(g)$$

se desplace hacia la derecha (es decir, $K > 1$). Como veremos, estos equilibrios se pueden explicar en términos de funciones termodinámicas para las reacciones

(i) $M(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MO(s)$
(ii) $\tfrac{1}{2}C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \tfrac{1}{2}CO_2(g)$
(iii) $C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$
(iv) $CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

La dependencia que las energías de Gibbs estándar de reacción tienen con la temperatura en las reacciones (i)-(iv) se relaciona con la entropía de reacción mediante $d\Delta_r G^\circ/dT = -\Delta_r S^\circ$. Dado que en la reacción (iii) hay un aumento neto de la cantidad de gas, la entropía estándar de reacción es elevada y positiva; por lo tanto, su $\Delta_r G^\circ$ disminuye en forma abrupta al aumentar la temperatura. En la reacción (iv), la disminución neta de la cantidad de gas es similar, de modo que $\Delta_r G^\circ$ aumenta en forma abrupta al aumentar la temperatura. En la reacción (ii), la cantidad de gas es constante, y el cambio de entropía es pequeño y $\Delta_r G^\circ$ se modifica levemente con la temperatura. Esto se resume en el *diagrama de Ellingham*, que se representa en la figura 7.10. ¡Nótese que $\Delta_r G^\circ$ disminuye hacia la parte superior del diagrama!

A temperatura ambiente, $\Delta_r G^\circ$ es dominada por la contribución de la entalpía de reacción ($T\Delta_r S^\circ$ es relativamente pequeña), por lo que el orden de aumento de $\Delta_r G^\circ$ es el mismo que el orden del aumento de $\Delta_r H^\circ$ (Al_2O_3 es el más exotérmico; Ag_2O es el menos). La entropía estándar de reacción es similar para todos los metales pues en cada caso se elimina oxígeno gaseoso y se forma un óxido sólido compacto. Como consecuencia, la relación entre la temperatura y la energía de Gibbs estándar de oxidación debe ser similar para todos los metales, como se observa en la pendiente de las líneas del diagrama. La curvatura a altas temperaturas corresponde a la evaporación de los metales; a las temperaturas de fusión de los metales y de los óxidos se observan curvaturas menos pronunciadas.

La reducción exitosa del óxido depende de la afinidad del carbono por el oxígeno unido al metal. Las energías de Gibbs estándar de reducción se pueden expresar en términos de energías de Gibbs estándar de las reacciones vistas:

$MO(s) + C(s) \rightarrow M(s) + CO(g)$ $\quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{iii}) - \Delta_r G^\circ(\text{i})$
$MO(s) + \tfrac{1}{2}C(s) \rightarrow M(s) + \tfrac{1}{2}CO_2(g)$ $\quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{ii}) - \Delta_r G^\circ(\text{i})$
$MO(s) + CO(g) \rightarrow M(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{iv}) - \Delta_r G^\circ(\text{i})$

Para $\Delta_r G^\circ < 0$, el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Esto ocurre cuando la línea de la reacción (i) se encuentra por debajo (es más positiva) de la línea de una de las reacciones (ii) a (iv).

La espontaneidad de una reducción a cualquier temperatura se puede predecir a partir del diagrama: un óxido metálico es reducido por cualquier reacción de carbono ubicada por encima de éste, pues la reacción completa tiene $\Delta_r G^\circ < 0$. Por ejemplo, CuO se puede reducir a Cu a temperatura mayor que la temperatura ambiente. Incluso en ausencia de carbono, Ag_2O se descompone a temperaturas mayores de 200°C pues la energía de Gibbs estándar de reacción (i) se vuelve positiva (y la reacción inversa es espontánea). Por otro lado, el carbono no reduce al Al_2O_3 a temperaturas menores de 2 000°C.

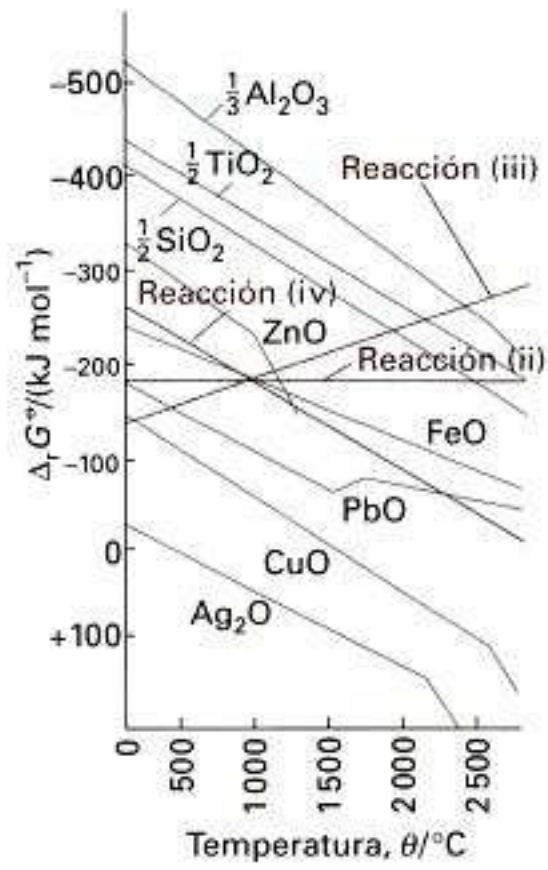


Fig. 7.10 Diagrama de Ellingham para la explicación de la reducción de minerales de distintos metales.

Copyrighted material

Electroquímica del equilibrio

Veremos ahora cómo se pueden utilizar estas ideas, modificando ciertos detalles técnicos, para describir las propiedades de equilibrio de las reacciones que se llevan a cabo en las celdas electroquímicas. Las mediciones precisas de corrientes y diferencias de potencial ("voltajes") permiten utilizar métodos electroquímicos para determinar las propiedades termodinámicas de reacciones, que serían inaccesibles por otros métodos.

Una **celda electroquímica** está formada por dos **electrodos**, o conductores metálicos, en contacto con un **electrolito**, que es un conductor iónico (que puede ser una solución, un líquido o un sólido). Un electrodo y sus electrolitos constituyen un **compartimento de electrodo**. Los dos electrodos pueden tener un mismo compartimento. En el Cuadro 7.1 se resumen los distintos tipos de electrodos. Los "metales inertes" especificados actúan como fuente o sumidero de electrones, pero sólo participan en la reacción como catalizadores. Si los electrolitos son diferentes, ambos compartimentos pueden unirse mediante un **puente salino**, formado por un tubo que contiene una solución concentrada de electrolitos (casi siempre cloruro de potasio en gel de agar) que completa el circuito eléctrico y permite el funcionamiento de la pila. La **pila galvánica** es una celda electroquímica que genera electricidad como consecuencia de la reacción espontánea que se produce dentro de ella. La **pila electrolítica** es una celda electroquímica en la que una fuente de corriente externa impulsa una reacción no espontánea.

7.5 Semirreacciones y electrodos

Como hemos visto en los cursos de introducción a la química, la **oxidación** es la pérdida de electrones por una sustancia, la **reducción** es la ganancia de electrones por una sustancia, y la **reacción redox** es una reacción en la que hay transferencia de electrones de una sustancia a otra. La transferencia de electrones puede estar acompañada por otros eventos, como la transferencia de átomos o de iones, pero el efecto neto es la transferencia de electrones y el cambio en el número de oxidación de un elemento. El **agente reductor** es el dador de electrones; el **agente oxidante** es el aceptor de electrones. Una reacción redox se puede expresar como la diferencia entre dos **semirreacciones** de reducción, que son reacciones hipotéticas que muestran la ganancia de electrones. Incluso las reacciones no redox pueden expresarse como la diferencia entre dos semirreacciones de reducción. Las sustancias reducidas y oxidadas en una semirreacción forman un **par redox**. En general escribimos el par como Ox/Red y la semirreacción de reducción correspondiente como

$$\mathrm{Ox} + \nu\, \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Red} \tag{7.26}$$

Cuadro 7.1 Variedades de electrodos

Tipo de electrodo	Designación	Par redox	Semirreacción
Metal/ión metálico	$M(s)\,\vert\,M^+(aq)$	M^+/M	$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$
Gas	$Pt(s)\,\vert\,X_2(g)\,\vert\,X^+(aq)$	X^+/X_2	$X^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2(g)$
	$Pt(s)\,\vert\,X_2(g)\,\vert\,X^-(aq)$	X_2/X^-	$\frac{1}{2}X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(aq)$
Metal/sal insoluble	$M(s)\,\vert\,MX(s)\,\vert\,X^-(aq)$	$MX/M,X^-$	$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)$
Redox	$Pt(s)\,\vert\,M^+(aq),M^{2+}(aq)$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq)$

Material protegido por derechos de autor

Ejemplo 7.7 *Expresión de una reacción en términos de semirreacciones*

La disolución de cloruro de plata en agua $AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, que no es una reacción redox, se puede expresar como la diferencia entre las siguientes semirreacciones de reducción:

$$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$
$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

Los pares redox son $AgCl/Ag,Cl^-$ y Ag^+/Ag, respectivamente.

Autoevaluación 7.7 Exprese la formación de H_2O a partir de H_2 y O_2 en solución ácida (reacción redox) como la diferencia entre dos semirreacciones de reducción.
[$4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2(g)$, $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$]

Con frecuencia es útil expresar la composición del compartimento de electrodo como el cociente de reacción, Q, para la semirreacción. Este cociente se define como el cociente de reacción para la reacción completa, pero se ignoran los electrones.

Ejemplo 7.8 *Representación del cociente de reacción de una semirreacción*

El cociente de reacción de la reducción de O_2 a H_2O en solución ácida, $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O(l)$, es

$$Q = \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H^+}^4 a_{O_2}} \approx \frac{p^\ominus}{a_{H^+}^4 p_{O_2}}$$

En el segundo paso usamos las siguientes aproximaciones: la actividad del agua es 1 (porque la solución está diluida) y el oxígeno se comporta como un gas ideal, por lo tanto $a_{O_2} \approx p_{O_2}/p^\ominus$.

Autoevaluación 7.8 Escriba la semirreacción y el cociente de reacción de un electrodo de cloro gaseoso. [$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-(aq)$, $Q = a_{Cl^-}^2 p^\ominus / p_{Cl_2}$]

Los procesos de oxidación y reducción responsables de la reacción en una pila están espacialmente separados: la oxidación se produce en un electrodo y la reducción en el otro. A medida que avanza la reacción, los electrones liberados en la oxidación $Red_1 \rightarrow Ox_1 + \nu\,e^-$ en un electrodo viajan a través del circuito externo y reingresan a la pila a través del otro electrodo. Allí se produce la reducción $Ox_2 + \nu\,e^- \rightarrow Red_2$. El electrodo en el cual se produce la oxidación se denomina **ánodo**; el electrodo en el cual se produce la reducción se denomina **cátodo**. En una pila galvánica, el cátodo tiene mayor potencial que el ánodo: la sustancia que se reduce, Ox_2, toma electrones de su electrodo (el cátodo, Fig. 7.11), y deja una carga relativa positiva sobre él (que corresponde al mayor potencial). En el ánodo, la oxidación produce la transferencia de electrones al electrodo, y le confiere una carga relativa negativa (que corresponde al menor potencial).

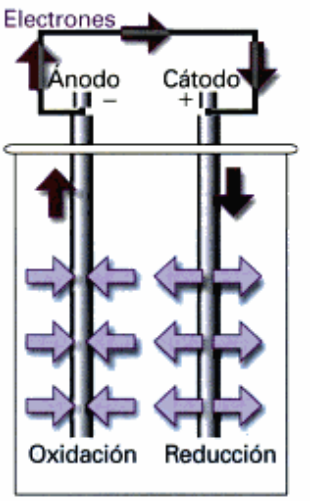


Fig. 7.11 Cuando se produce una reacción espontánea en una pila galvánica, se depositan electrones en un electrodo (el sitio de oxidación, ánodo) provenientes del otro electrodo (el sitio de reducción, cátodo), y hay flujo neto de corriente que se puede utilizar para realizar trabajo. Se puede interpretar que el signo + del cátodo indica el electrodo en el cual entran electrones a la pila, y el signo – del ánodo como el electrodo en el cual los electrones la abandonan.

7.6 Variedades de pilas

La pila más simple tiene un solo electrolito común a ambos electrodos (como se ve en la Fig. 7.11). En algunos casos es necesario sumergir los electrodos en distintos electro-

Material protegido por derechos de autor

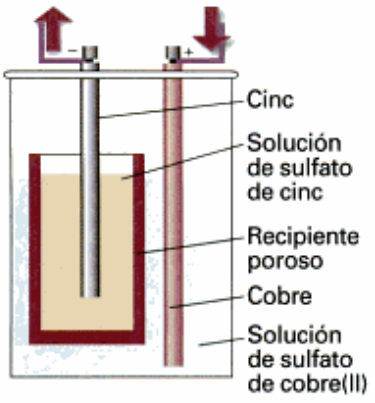


Fig. 7.12 Versión de la pila de Daniell. El electrodo de cobre es el cátodo y el electrodo de cinc, el ánodo. Los electrones abandonan la pila a través del electrodo de cinc y retornan a ella a través del electrodo de cobre.

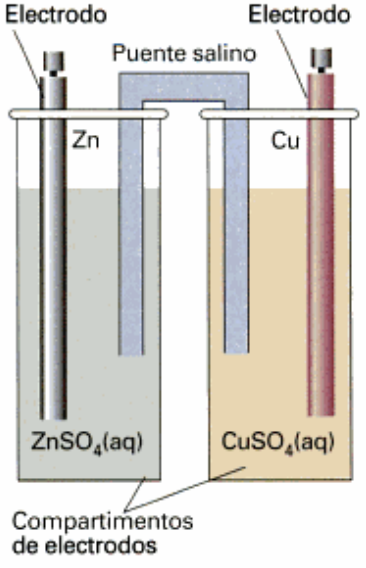


Fig. 7.13 El puente salino, un tubo en forma de U invertida que contiene una solución salina concentrada en un gel, posee dos potenciales de unión líquida opuestos que casi se anulan.

litos, como en la "pila de Daniell", en la que el par redox de un electrodo es Cu^{2+}/Cu y en el otro es Zn^{2+}/Zn (Fig. 7.12). En una **pila de concentración de electrolitos**, los compartimentos de electrodos son idénticos, pero poseen distintas concentraciones de electrolitos. En una **pila de concentración de electrodos**, los electrodos tienen distintas concentraciones, ya sea por ser electrodos de gas que funcionan a distintas presiones o porque son amalgamas (soluciones en mercurio) con distintas concentraciones.

(a) Potenciales de unión líquida

En una pila con dos soluciones de electrolitos diferentes en contacto, como en el caso de la pila de Daniell, hay una fuente adicional de diferencia de potencial a través de la interfase de los dos electrolitos. Este potencial se denomina **potencial de unión líquida**, E_{ul}. Otro ejemplo de potencial de unión es el que hay entre distintas concentraciones de ácido clorhídrico. En la unión, los iones de H^+ móviles difunden hacia la solución más diluida. Los iones de Cl^-, de mayor masa, los siguen pero al comienzo más lentamente, de modo que se produce una diferencia de potencial en la unión. El potencial enseguida se estabiliza en un valor tal que, luego de ese breve período inicial, los iones difunden a igual velocidad. Las pilas de concentración de electrolitos siempre tienen unión líquida; las pilas de concentración de electrodos no siempre.

Se puede disminuir la contribución que hace la unión líquida al potencial (a 1 o 2 mV) uniendo los compartimentos electrolíticos a través de un puente salino (Fig. 7.13). El éxito del puente salino reside en que los potenciales de unión líquida en cualquiera de los extremos son independientes de las concentraciones de las dos soluciones diluidas, de modo que casi se anulan.

(b) Notación

En la notación para las pilas, los límites de fases se indican mediante una barra vertical. Por ejemplo, la pila de la figura 7.11 se indica como

$$Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,HCl(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$$

La unión líquida se indica con ⋮, de modo que la pila de la figura 7.12 se expresa como

$$Zn(s)\,|\,ZnSO_4(aq)\,\vdots\,CuSO_4(aq)\,|\,Cu(s)$$

Una doble línea vertical, ||, indica una interfase para la cual se asume que se ha eliminado el potencial de unión líquida. Así, la pila de la figura 7.13 se expresa

$$Zn(s)\,|\,ZnSO_4(aq)\,\|\,CuSO_4(aq)\,|\,Cu(s)$$

Un ejemplo de pila de concentración de electrolitos en la que se asume que el potencial de unión líquida se ha eliminado es

$$Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,HCl(aq, b_1)\,\|\,HCl(aq, b_2)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt(s).$$

7.7 Fuerza electromotriz

La corriente producida por una pila galvánica se origina en la reacción química espontánea que se produce en ella. La **reacción de la pila** es la expresión de la reacción que se produce en la pila asumiendo que el electrodo derecho es el cátodo y que la reacción espontánea es aquella en la cual la reducción se produce en el compartimento de la derecha. Más tarde veremos cómo predecir si el electrodo de la derecha es realmente el cátodo; en ese caso, la reacción de la pila es espontánea tal como está escrita. Si el electrodo de la izquierda es el cátodo, es espontánea la reacción inversa a la reacción de pila correspondiente.

Para escribir la reacción de la pila correspondiente a un diagrama de pila, escribimos en primer lugar la semirreacción de la derecha como reducción (pues asumimos

Material protegido por derechos de autor

que es la reacción espontánea). Luego restamos de ella la semirreacción de reducción de la izquierda (pues, según lo asumido, ese electrodo es el sitio de oxidación). Así, en la pila $Zn(s)|ZnSO_4(aq)\|CuSO_4(aq)|Cu(s)$ los dos electrodos y sus semirreacciones de reducción son

Electrodo de la derecha: $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$
Electrodo de la izquierda: $Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$

Por lo tanto, la reacción de la pila total es la diferencia:

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

(a) Ecuación de Nernst

Una pila en la que la reacción de la pila total no alcanzó el equilibrio químico puede realizar un trabajo eléctrico al impulsar a los electrones a través de un circuito externo. El trabajo que puede realizar una transferencia de electrones depende de la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Esta diferencia de potencial se llama **potencial de la pila** y se expresa en voltios, V ($1\ V = 1\ J\ C^{-1}s$). Si el potencial de la pila es grande, un determinado número de electrones que se traslada de uno a otro electrodo pueden realizar gran cantidad de trabajo eléctrico. Cuando el potencial de la pila es pequeño, el mismo número de electrones pueden realizar sólo una pequeña cantidad de trabajo. Una pila en la que la reacción total está en equilibrio no puede realizar trabajo, y el potencial de la pila es cero.

De acuerdo con la explicación de la Sección 3.5e, sabemos que el máximo trabajo distinto al de expansión, en este contexto trabajo eléctrico, que puede realizar un sistema (la pila) está dado por la ec. 3.38 ($w_{e,máx} = \Delta G$), donde ΔG (como veremos) es la energía de Gibbs de la reacción de la pila, $\Delta_r G$. Para sacar conclusiones termodinámicas a partir de la medición del trabajo que realiza una pila, debemos asegurarnos de que la pila funciona en forma reversible, que es el único modo en que produce el trabajo máximo. Además, vimos en la Sección 7.1a que la energía de Gibbs de reacción es una propiedad relacionada con una composición especificada de la mezcla de reacción. Por lo tanto, para utilizar $\Delta_r G$, debemos asegurarnos de que la pila funciona en forma reversible a una composición constante especificada. Ambas condiciones se logran midiendo el potencial de la pila balanceado por una fuente de potencial idéntica y opuesta, de modo que la reacción de la pila sea reversible, la composición constante y no haya flujo de corriente: en efecto, la reacción de la pila está lista para ser modificada, pero en realidad no se modifica. La diferencia de potencial resultante se denomina **fuerza electromotriz**, E, de la pila.

Como se demuestra en la *Justificación 7.3*, la relación entre la energía de Gibbs de reacción y la fuerza electromotriz de la pila es

$$-\nu FE = \Delta_r G \qquad (7.27)$$

donde F es la constante de Faraday, $F = eN_A$, y ν el coeficiente estequiométrico de los electrones en las semirreacciones en las que se puede dividir la reacción de la pila. Esta ecuación es la conexión clave entre las mediciones eléctricas y las propiedades termodinámicas. De aquí en adelante nos basaremos en ella.

Justificación 7.3 *Relación entre la fuerza electromotriz y la energía de Gibbs de reacción*

Consideramos el cambio de G al avanzar la reacción de la pila en una cantidad infinitesimal $d\xi$ a una determinada composición. A partir de la ec. 7.15 podemos escribir (a temperatura y presión constantes)

$$dG = \Delta_r G d\xi$$

El máximo trabajo distinto al de expansión (eléctrico) que puede realizar la reacción al avanzar en $d\xi$ a temperatura y presión constantes es

$$dw_e = \Delta_r G d\xi$$

Copyrighted material

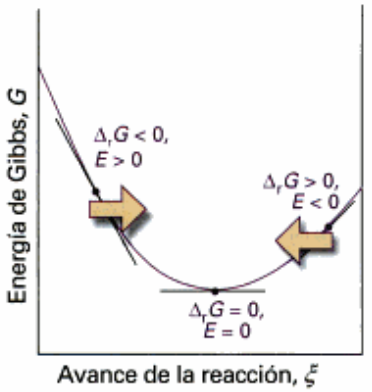


Fig. 7.14 La reacción espontánea se produce en la dirección de los valores de la energía de Gibbs decrecientes. Si lo expresamos en términos de potencial de pila, la dirección espontánea del cambio se puede expresar como la fuerza electromotriz de pila, E. Para $E > 0$, la reacción escrita es espontánea en esa dirección (de izquierda a derecha en el ejemplo). Para $E < 0$ la reacción inversa es espontánea. Cuando la reacción de la pila está en equilibrio, el potencial de la pila es cero.

Este trabajo es infinitesimal, y la composición del sistema se mantiene casi constante.

Supongamos que la reacción avanza en $d\xi$, y se trasladan $\nu d\xi$ electrones del ánodo al cátodo. La carga total transportada entre los electrodos al producirse este cambio es $-\nu eN_A d\xi$ (dado que $\nu d\xi$ es la cantidad de electrones y la carga por mol de electrones es $-eN_A$). Por lo tanto, la carga total transportada es $-\nu F d\xi$ pues $eN_A = F$. El trabajo realizado cuando una carga infinitesimal $-\nu F d\xi$ se traslada del ánodo al cátodo es igual al producto de la carga y la diferencia de potencial E (véanse Cuadro 2.1 y *Apéndice* 3):

$$dw_e = -\nu FE d\xi$$

Si igualamos esta relación con la anterior ($dw_e = \Delta_r G d\xi$), se anula el avance $d\xi$, y obtenemos la ec. 7.27.

A partir de la ec. 7.27 vemos que, si conocemos la energía de Gibbs de reacción para una composición específica, podemos establecer la fuerza electromotriz para esa composición. Nótese que a una energía de Gibbs de reacción negativa, la cual caracteriza a una reacción espontánea de la pila, le corresponde una fuerza electromotriz positiva. La ec. 7.27 demuestra también que la fuerza que impulsa una pila (es decir, su fuerza electromotriz) es proporcional a la pendiente de la energía de Gibbs con respecto al avance de la reacción. Es lógico que una reacción que está lejos del equilibrio (cuando la pendiente es empinada) tenga tendencia a trasladar electrones a través de un circuito externo (Fig. 7.14). Cuando la pendiente es cercana a cero (la reacción de la pila está cerca del equilibrio), la fuerza electromotriz es pequeña.

Ejemplo 7.9 *Conversión entre la fuerza electromotriz de la pila y la energía de Gibbs de reacción*

La ec. 7.27 nos muestra un método eléctrico de medición de la energía de Gibbs de reacción para cualquier composición de la mezcla de reacción: simplemente medimos la fuerza electromotriz de la pila y la convertimos en $\Delta_r G$. Inversamente, si conocemos el valor de $\Delta_r G$ para una composición en particular, podemos predecir la fuerza electromotriz. Por ejemplo, para $\Delta_r G = -1 \times 10^2$ kJ mol^{-1} y $\nu = 1$, entonces

$$E = -\frac{\Delta_r G}{\nu F} = -\frac{(-1 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1})}{1 \times (9{,}6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})} = 1 \text{ V}$$

en donde utilizamos 1 J = 1 C V.

Podemos relacionar la fuerza electromotriz con las actividades de las sustancias que participan en la reacción de la pila. Sabemos que la energía de Gibbs de reacción se relaciona con la composición de la mezcla de reacción mediante la ec. 7.11 ($\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$); si dividimos ambos lados de la ecuación por $-\nu F$, obtenemos

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

El primer término del miembro derecho se escribe

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} \qquad [7.28]$$

y se llama **fuerza electromotriz estándar** de la pila. Es decir, la fuerza electromotriz estándar de la pila es la energía de Gibbs estándar de reacción expresada como potencial (en voltios). Luego

Material protegido por derechos de autor

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \tag{7.29}$$

Esta ecuación de la fuerza electromotriz en términos de la composición es la **ecuación de Nernst**; en la figura 7.15 se resume la relación entre el potencial de la pila y la composición, según esta ecuación. Una aplicación importante de la ecuación de Nernst es la determinación del pH de una solución y, eligiendo correctamente los electrodos, de la concentración de otros iones (Sección 7.9c).

En la ec. 7.29 vemos que la fuerza electromotriz estándar (que pronto será el centro de nuestra exposición) se puede interpretar como la fuerza electromotriz cuando todos los reactivos y los productos de la reacción de la pila se encuentran en sus estados estándar, en los que las actividades son 1, de modo que $Q = 1$ y $\ln Q = 0$. Debemos recordar, sin embargo, que la fuerza electromotriz estándar es sólo una forma encubierta de la energía de Gibbs estándar de reacción (ec. 7.28).

Ejemplo 7.10 *Uso de la ecuación de Nernst*

Dado que $RT/F = 25{,}7$ mV a 25°C, una forma práctica de la ecuación de Nernst es

$$E = E^\ominus - \frac{25{,}7 \text{ mV}}{\nu} \ln Q$$

por lo tanto, para una reacción en la cual $\nu = 1$, si Q aumenta en un factor de 10, la fuerza electromotriz disminuye en 59,2 mV.

(b) Pilas en equilibrio

Existe un caso especial de la ecuación de Nernst de gran importancia en electroquímica y que se relaciona con la primera parte de este capítulo. Supongamos que la reacción alcanza el equilibrio; en ese caso, $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio de la reacción de la pila. Sin embargo, una reacción química en equilibrio no puede realizar trabajo, y por lo tanto la diferencia de potencial entre los electrodos de una pila galvánica es cero. Por lo tanto, si $E = 0$ y $Q = K$, de la ecuación de Nernst se obtiene

$$\ln K = \frac{\nu F E^\ominus}{RT} \tag{7.30}$$

Esta importante ecuación (que se podría haber obtenido en forma más directa sustituyendo la ec. 7.29 en la ec. 7.17) nos permite predecir las constantes de equilibrio a partir de la determinación de los potenciales estándar de la pila. Sin embargo, antes de utilizarlos en forma extensiva, debemos establecer un resultado.

Ejemplo 7.11 *Cálculo de la constante de equilibrio a partir del potencial de la pila estándar*

Dado que la fuerza electromotriz estándar de la pila de Daniell es +1,10 V, la constante de equilibrio de la reacción de la pila $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$, para lo cual $\nu = 2$, es $K = 1{,}5 \times 10^{37}$ a 298 K. Concluimos que el cinc desplaza al cobre casi por completo. Nótese que una fuerza electromotriz de alrededor de 1 V es fácil de medir, pero corresponde a una constante de equilibrio que sería imposible medir mediante análisis químico directo.

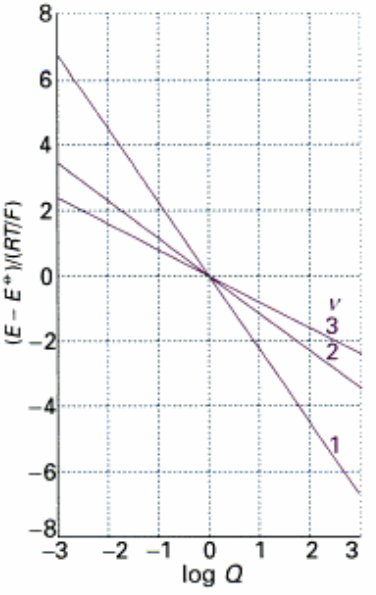


Fig. 7.15 Variación de la fuerza electromotriz de la pila con el valor del cociente de reacción de la reacción de pila para distintos valores de ν (número de electrones transferidos). A 298 K, $RT/F = 25{,}69$ mV, y la escala vertical se refiere a múltiplos de este valor.

Exploración Represente la variación de la fuerza electromotriz de pila con el valor del cociente de reacción de la reacción de pila para distintos valores de temperatura. Al aumentar la temperatura, ¿la fuerza electromotriz de la pila se vuelve más o menos sensible a la composición?

Material protegido por derechos de autor

Ejemplo 7.12 *Determinación de la fuerza electromotriz estándar de una pila*

La fuerza electromotriz de la pila $Pt(s)|H_2(g, p^\circ)|HCl(aq, b)|AgCl(s)|Ag(s)$ a 25°C tiene los siguientes valores

$b/(10^{-3}\, b^\circ)$	3,215	5,619	9,138	25,63
E/V	0,52053	0,49257	0,46860	0,41824

Para determinar la fuerza electromotriz estándar de la pila se representan los valores del siguiente cuadro, utilizando $2RT/F = 0{,}05139$ V:

$b/(10^{-3}\, b^\circ)$	3,215	5,619	9,138	25,63
$\{b/(10^{-3}\, b^\circ)\}^{1/2}$	1,793	2,370	3,023	5,063
E/V	0,52053	0,49257	0,46860	0,41824
$E/\text{V} + 0{,}05139 \ln b$	0,2256	0,2263	0,2273	0,2299

Los datos se grafican en la figura 7.16; como podemos ver, extrapolan a $E^\circ = 0{,}2232$ V.

Autoevaluación 7.9 Los datos que siguen representan la pila $Pt(s)|H_2(g, p^\circ)|HBr(aq, b)|AgBr(s)|Ag(s)$ a 25°C. Determine la fuerza electromotriz estándar de la pila.

$b/(10^{-4}\, b^\circ)$	4,042	8,444	37,19	
E/V	0,47381	0,43636	0,36173	[0,071 V]

En el Cuadro 7.2 se enumeran los potenciales estándar a 298 K. Si multiplicamos por un factor numérico la ecuación química de la reacción de la pila o una semirreacción, la fuerza electromotriz estándar de las pilas y los potenciales estándar de los electrodos no se modifican. Como un factor numérico aumenta el valor de la energía de Gibbs estándar de reacción y también el número de electrones transferidos por el mismo factor, según la ec. 7.27 el valor de E° no se modifica. Una consecuencia práctica es que la fuerza electromotriz es independiente del tamaño físico de la pila, es decir que es una propiedad intensiva.

Se pueden obtener valores para otros pares, combinando los potenciales estándar del Cuadro 7.2. Para ello debemos tener en cuenta que distintos pares pueden corresponder a la transferencia de distinto número de electrones. El procedimiento se ilustra en el siguiente *Ejemplo desarrollado*.

Ejemplo desarrollado 7.4 *Evaluación de un potencial estándar a partir de otros dos*

Si los potenciales estándar de los pares Cu^{2+}/Cu y Cu^+/Cu son +0,340 V y +0,522 V, respectivamente, evalúe $E^\circ(Cu^{2+}, Cu^+)$.

Método En primer lugar vemos que podemos agregar las energías de Gibbs de reacción (como en el análisis de entalpía de reacción de la ley de Hess). Por lo tanto, debemos convertir los valores de E° a valores ΔG° utilizando la ec. 7.27, sumarlos en forma adecuada y luego convertir ΔG° total a la E° requerida utilizando nuevamente la ec. 7.27. Este procedimiento indirecto es necesario pues, como veremos, aunque el factor F se anula, el factor ν por lo general no.

Respuesta Las reacciones del electrodo son las siguientes:

(a) $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^\circ = +0{,}340$ V, y $\Delta_r G^\circ = -2(0{,}340\text{ V})F$

(b) $Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^\circ = +0{,}522$ V, y $\Delta_r G^\circ = -(0{,}522\text{ V})F$

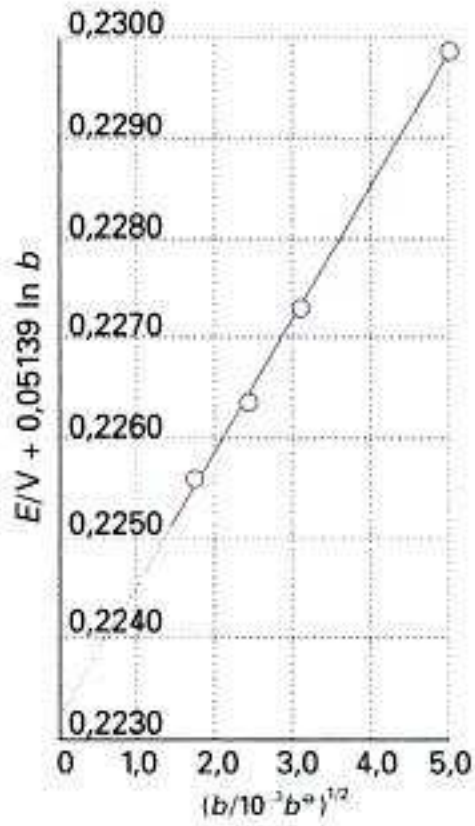


Fig. 7.16 Representación de la extrapolación utilizada para la medición experimental de una fuerza electromotriz estándar de una pila . La ordenada al origen en $b^{1/2} = 0$ es E°.

Exploración Suponga que la representación de procedimiento del *Ejemplo 7.12* es no lineal. ¿Cuál podría ser la causa de este comportamiento? ¿Cómo modificaría el procedimiento para obtener un valor confiable del potencial estándar?

Cuadro sinóptico 7.2* Potenciales estándar a 298 K

Par	E°/V
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$	0
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$	−0,76
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	−2,71

* Véase la *Sección de datos* para más valores.

Copyrighted material

Ejemplo 7.12 *Determinación de la fuerza electromotriz estándar de una pila*

La fuerza electromotriz de la pila $Pt(s)|H_2(g, p^\ominus)|HCl(aq, b)|AgCl(s)|Ag(s)$ a 25°C tiene los siguientes valores

$b/(10^{-3}\, b^\ominus)$	3,215	5,619	9,138	25,63
E/V	0,52053	0,49257	0,46860	0,41824

Para determinar la fuerza electromotriz estándar de la pila se representan los valores del siguiente cuadro, utilizando $2RT/F = 0{,}05139$ V:

$b/(10^{-3}\, b^\ominus)$	3,215	5,619	9,138	25,63
$\{b/(10^{-3}\, b^\ominus)\}^{1/2}$	1,793	2,370	3,023	5,063
E/V	0,52053	0,49257	0,46860	0,41824
$E/\text{V} + 0{,}05139 \ln b$	0,2256	0,2263	0,2273	0,2299

Los datos se grafican en la figura 7.16; como podemos ver, extrapolan a $E^\ominus = 0{,}2232$ V.

Autoevaluación 7.9 Los datos que siguen representan la pila $Pt(s)|H_2(g, p^\ominus)|HBr(aq, b)|AgBr(s)|Ag(s)$ a 25°C. Determine la fuerza electromotriz estándar de la pila.

$b/(10^{-4}\, b^\ominus)$	4,042	8,444	37,19	
E/V	0,47381	0,43636	0,36173	[0,071 V]

En el Cuadro 7.2 se enumeran los potenciales estándar a 298 K. Si multiplicamos por un factor numérico la ecuación química de la reacción de la pila o una semirreacción, la fuerza electromotriz estándar de las pilas y los potenciales estándar de los electrodos no se modifican. Como un factor numérico aumenta el valor de la energía de Gibbs estándar de reacción y también el número de electrones transferidos por el mismo factor, según la ec. 7.27 el valor de $E^\ominus$ no se modifica. Una consecuencia práctica es que la fuerza electromotriz es independiente del tamaño físico de la pila, es decir que es una propiedad intensiva.

Se pueden obtener valores para otros pares, combinando los potenciales estándar del Cuadro 7.2. Para ello debemos tener en cuenta que distintos pares pueden corresponder a la transferencia de distinto número de electrones. El procedimiento se ilustra en el siguiente *Ejemplo desarrollado*.

Ejemplo desarrollado 7.4 *Evaluación de un potencial estándar a partir de otros dos*

Si los potenciales estándar de los pares Cu^{2+}/Cu y Cu^+/Cu son +0,340 V y +0,522 V, respectivamente, evalúe $E^\ominus(Cu^{2+}, Cu^+)$.

Método En primer lugar vemos que podemos agregar las energías de Gibbs de reacción (como en el análisis de entalpía de reacción de la ley de Hess). Por lo tanto, debemos convertir los valores de $E^\ominus$ a valores $\Delta G^\ominus$ utilizando la ec. 7.27, sumarlos en forma adecuada y luego convertir $\Delta G^\ominus$ total a la $E^\ominus$ requerida utilizando nuevamente la ec. 7.27. Este procedimiento indirecto es necesario pues, como veremos, aunque el factor F se anula, el factor ν por lo general no.

Respuesta Las reacciones del electrodo son las siguientes:

(a) $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^\ominus = +0{,}340$ V, y $\Delta_r G^\ominus = -2(0{,}340\ \text{V})F$

(b) $Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^\ominus = +0{,}522$ V, y $\Delta_r G^\ominus = -(0{,}522\ \text{V})F$

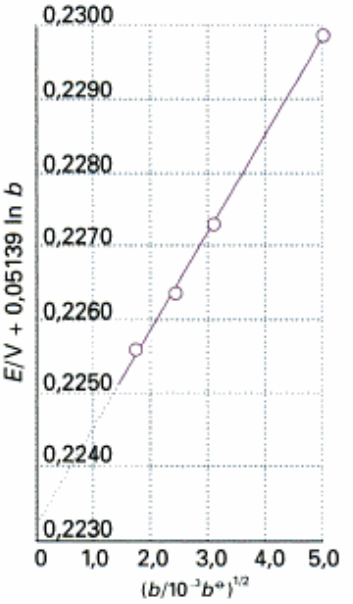


Fig. 7.16 Representación de la extrapolación utilizada para la medición experimental de una fuerza electromotriz estándar de una pila . La ordenada al origen en $b^{1/2} = 0$ es $E^\ominus$.

Exploración Suponga que la representación de procedimiento del *Ejemplo 7.12* es no lineal. ¿Cuál podría ser la causa de este comportamiento? ¿Cómo modificaría el procedimiento para obtener un valor confiable del potencial estándar?

Cuadro sinóptico 7.2* Potenciales estándar a 298 K

Par	$E^\ominus$/V
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$	0
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$	−0,76
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	−2,71

* Véase la *Sección de datos* para más valores.

Material protegido por derechos de autor

La reacción requerida es

$$(c)\ Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq) \qquad E^\oplus = -\Delta_r G^\oplus / F$$

Dado que (c) = (a) − (b), la energía de Gibbs estándar de reacción (c) es

$$\Delta_r G^\oplus = \Delta_r G^\oplus(a) - \Delta_r G^\oplus(b) = -(-0{,}158\ V) \times F$$

Por lo tanto, $E^\oplus = +0{,}158$ V. Nótese que la generalización del cálculo que hemos hecho es

$$\nu_c E^\oplus(c) = \nu_a E^\oplus(a) + \nu_b E^\oplus(b) \tag{7.34}$$

Nota sobre buenas prácticas Al combinar los potenciales estándar para obtener el potencial estándar de un tercer par, debemos trabajar siempre a través de las energías de Gibbs pues son aditivas, a diferencia de los potenciales estándar, que no los son.

Autoevaluación 7.10 Calcule el potencial estándar del par Fe^{3+}/Fe a partir de los valores de los pares Fe^{3+}/Fe^{2+} y Fe^{2+}/Fe. [−0,037 V]

7.9 Aplicaciones de los potenciales estándar

La fuerza electromotriz de una pila nos permite obtener información sobre las constantes de equilibrio y las energías de Gibbs, entalpías y entropías de reacción. En la práctica normalmente se determinan los valores estándar de estas magnitudes.

(a) Serie electroquímica

Hemos visto que para dos pares redox, Ox_1/Red_1 y Ox_2/Red_2 y la pila

$$Red_1, Ox_1 \,\|\, Red_2, Ox_2 \qquad E^\oplus = E_2^\oplus - E_1^\oplus \tag{7.35a}$$

la reacción de la pila

$$Red_1 + Ox_2 \rightarrow Ox_1 + Red_2 \tag{7.35b}$$

es espontánea en la forma que está escrita para $E^\oplus > 0$, es decir, para $E_2^\oplus > E_1^\oplus$. Dado que en la reacción de la pila Red_1 reduce a Ox_2, podemos concluir que

Red_1 tiene tendencia termodinámica a reducir a Ox_2 if $E_1^\oplus < E_2^\oplus$

Es decir: el par más bajo reduce al más alto.

Ejemplo 7.13 *Uso de la serie electroquímica*

Dado que $E^\oplus(Zn^{2+}, Zn) = -0{,}76\ V < E^\oplus(Cu^{2+}, Cu) = +0{,}34$ V, el cinc tiene tendencia termodinámica a reducir a los iones de Cu^{2+} en solución acuosa.

Cuadro 7.3 Serie electroquímica de los metales*

Reductores débiles
Oro
Platino
Plata
Mercurio
Cobre
(Hidrógeno)
Plomo
Estaño
Níquel
Hierro
Cinc
Cromo
Aluminio
Magnesio
Sodio
Calcio
Potasio
Reductores fuertes

* La serie completa se puede inferir del Cuadro 7.2.

En el Cuadro 7.3 se muestra una parte de la **serie electroquímica**, los elementos metálicos (y el hidrógeno) dispuestos en orden de su poder reductor según los potenciales estándar en solución acuosa. Un metal con bajo potencial estándar puede reducir a los iones de metales con alto potencial estándar. Esta conclusión es cualitativa. El valor cuantitativo de K se obtiene a partir de los cálculos que describimos previamente. Por ejemplo, para determinar si el cinc puede desplazar al magnesio de una solución acuosa a 298 K, notamos que el cinc se encuentra por encima del magnesio en la serie electroquímica, por lo tanto no puede reducir a los iones de magnesio en solu-

Material protegido por derechos de autor

ción acuosa. En cinc puede reducir a los iones de hidrógeno, porque el hidrógeno se encuentra más arriba en la serie. Sin embargo, incluso en reacciones termodinámicamente favorables, puede haber factores cinéticos que hacen que la velocidad de reacción sea muy lenta.

Una buena aplicación de este principio son las reacciones de la cadena de transporte de electrones en la respiración.

IMPACTO EN LA BIOQUÍMICA

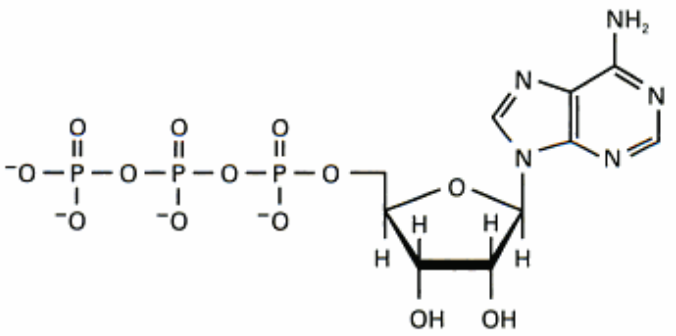
I7.2 Conversión de la energía en células biológicas

Todas las actividades de la vida dependen del acople de reacciones exergónicas y endergónicas, para que la oxidación de los alimentos impulse otras reacciones. En las células biológicas, la energía liberada por la oxidación de los alimentos se almacena en la molécula de adenosina trifosfato (ATP, 1). La esencia de la acción del ATP es su capacidad de perder su grupo fosfato terminal por hidrólisis y formar adenosina difosfato (ADP):

$$ATP(aq) + H_2O(l) \rightarrow ADP(aq) + P_i^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

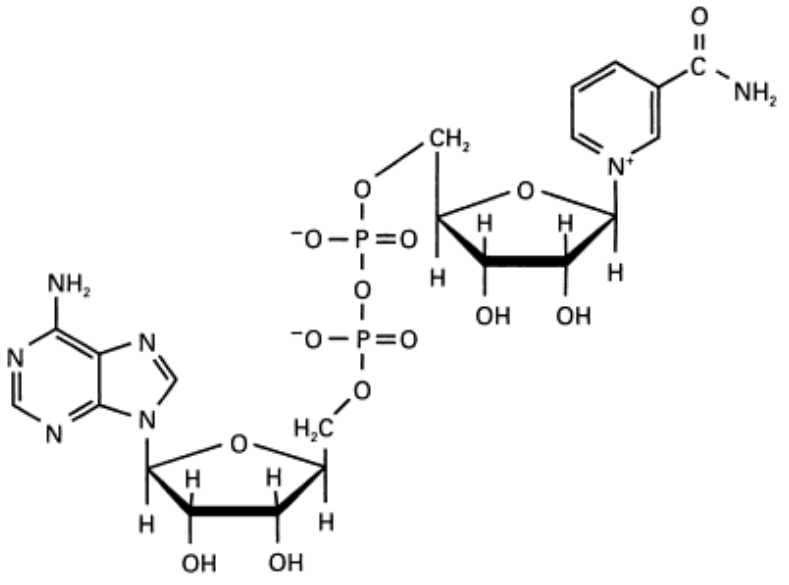
donde Pi^- indica un grupo fosfato inorgánico, como $H_2PO_4^-$. Los valores estándar biológicos de la hidrólisis del ATP a 37°C (310 K, temperatura de la sangre) son $\Delta_r G^\oplus = -31$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r H^\oplus = -20$ kJ mol^{-1}, y $\Delta_r S^\oplus = +34$ J K^{-1} mol^{-1}. Por lo tanto, la hidrólisis es exergónica ($\Delta_r G^\oplus < 0$) en estas condiciones y hay 31 kJ mol^{-1} disponibles para impulsar otras reacciones. Además, dado que la entropía de reacción es grande, la energía de Gibbs de reacción es sensible a la temperatura. Debido a que la reacción es exergónica, la unión ADP-fosfato se denomina "unión fosfato de alta energía". Este nombre indica una gran tendencia a reaccionar y no debe confundirse con unión "fuerte". En realidad, incluso en el sentido biológico, no es de muy "alta energía". La acción del ATP consiste en ser intermediario en la actividad. Así, el ATP actúa como dador de fosfato a algunos aceptores (como la glucosa), pero es recargado por dadores de fosfato más poderosos en diversos procesos bioquímicos.

Utilizamos como ejemplo la oxidación de la glucosa a CO_2 y H_2O por el O_2 para ver cómo se acopla la degradación de los alimentos a la formación del ATP en la célula. El proceso comienza con la *glucólisis*, oxidación parcial de la glucosa por el nicotinamida adenina dinucleótido (NAD^+, 2) a ión piruvato, $CH_3COCO_2^-$, continúa con el *ciclo del ácido cítrico*, que oxida el piruvato a CO_2, y finaliza con la *fosforilación oxidativa*, que reduce el O_2 a H_2O. La glucólisis es la principal fuente de energía durante el *metabolismo anaerobio*, una forma de metabolismo en la que no se utiliza el O_2 inhalado. El ciclo del ácido cítrico y la fosforilación oxidativa son los principales mecanismos para obtener energía de los hidratos de carbono durante el *metabolismo aerobio*, una forma de metabolismo en la que se utiliza el O_2 inhalado.



1 ATP

Material protegido por derechos de autor



2 NAD^+

Glucólisis

La glucólisis se produce en el *citosol*, el medio acuoso encapsulado dentro de la membrana celular, y consiste en diez reacciones catalizadas por enzimas. A la temperatura de la sangre, $\Delta_r G^{\oplus} = -147$ kJ mol^{-1} para la oxidación de la glucosa por NAD^+ a iones piruvato. La oxidación de una molécula de glucosa se acopla a la conversión de dos moléculas de ADP en dos moléculas de ATP, y la reacción de glucólisis neta es:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 2\,NAD^+(aq) + 2\,ADP(aq) + 2\,P_i^-(aq) + 2\,H_2O(l)$$
$$\rightarrow 2\,CH_3COCO_2^-(aq) + 2\,NADH(aq) + 2\,ATP(aq) + 2\,H_3O^+(aq)$$

La energía de Gibbs estándar de reacción es $(-147) - 2(-31)$ kJ mol^{-1} $= -85$ kJ mol^{-1}. La reacción es exergónica y, por lo tanto, espontánea: la oxidación de la glucosa se utiliza para "recargar" el ATP. En las células privadas de O_2, el NADH reduce el ión piruvato a ión lactato, $CH_3C(OH)CO_2^-$.[2] Los ejercicios muy vigorosos, como una carrera de ciclismo, pueden disminuir marcadamente la concentración de O_2 en las células musculares, y se produce fatiga muscular por aumento de la concentración del ión lactato.

Ciclo del ácido cítrico

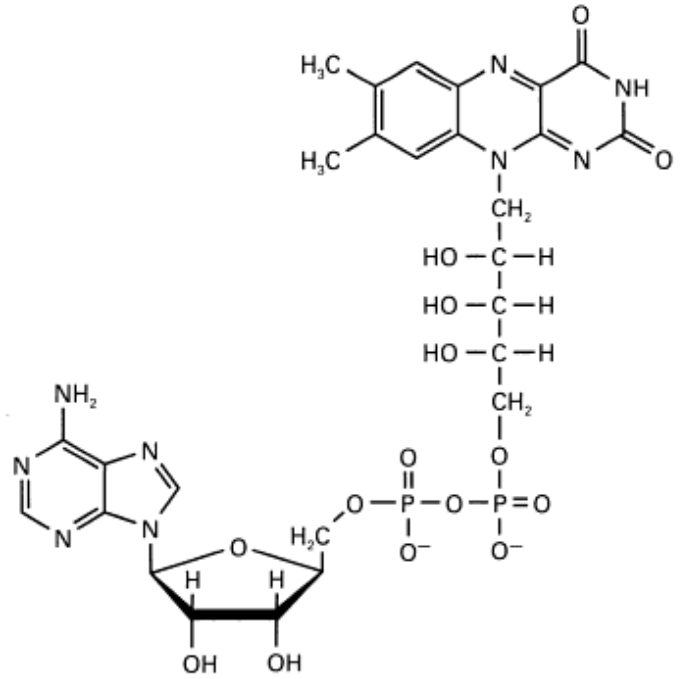
La energía de Gibbs estándar de la combustión de la glucosa es –2 880 kJ mol^{-1}. La finalización de la oxidación en el piruvato es un desperdicio de recursos. En presencia de O_2, el piruvato se oxida en el ciclo del ácido cítrico y de la fosforilación oxidativa, que se produce en un compartimento especial de la célula llamado *mitocondria*. En el ciclo del ácido cítrico participan ocho enzimas que acoplan la síntesis de ATP a la oxidación del piruvato por NAD^+ y flavina adenina dinucleótido (FAD, **3**):

$$2\,CH_3COCO_2^-(aq) + 8\,NAD^+(aq) + 2\,FAD(aq) + 2\,ADP(aq) + 2\,P_i(aq) + 8\,H_2O(l)$$
$$\rightarrow 6\,CO_2(g) + 8\,NADH(aq) + 4\,H_3O^+(aq) + 2\,FADH_2(aq) + 2\,ATP(aq)$$

El NADH y el $FADH_2$ continúan la reducción de O_2 en la fosforilación oxidativa, que también produce ATP. El ciclo del ácido cítrico y de la fosforilación oxidativa genera 38 moléculas de ATP por cada molécula de glucosa consumida. Cada mol de moléculas de ATP extrae 31 kJ de los 2 880 kJ que suministra 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ (180 g de glu-

[2] En la levadura, los productos finales son etanol y CO_2.

Material protegido por derechos de autor



3 FAD

cosa), y los 1 178 kJ se almacenan para uso posterior. Por lo tanto, la oxidación aeróbica de la glucosa es mucho más eficiente que la glucólisis.

En la célula, cada molécula de ATP se puede utilizar para impulsar una reacción endergónica cuya $\Delta_r G^{\oplus}$ no sea mayor que +31 kJ mol^{-1}. Por ejemplo, las enzimas vegetales pueden impulsar la biosíntesis de sacarosa a partir de glucosa y fructosa pues la reacción es endergónica hasta $\Delta_r G^{\oplus} = +23$ kJ mol^{-1}. La biosíntesis de proteínas es muy endergónica, no solo por el cambio de entalpía sino por la gran disminución de entropía que se produce al unirse muchos aminoácidos en una secuencia precisa determinada. Por ejemplo, la formación de una unión peptídica es endergónica, con $\Delta_r G^{\oplus}$ = +17 kJ mol^{-1}, pero la biosíntesis se produce en forma indirecta y equivale al consumo de tres moléculas de ATP para cada enlace. En una proteína mediana como la mioglobina, con alrededor de 150 uniones peptídicas, la construcción solamente requiere 450 moléculas de ATP, y por lo tanto unos 12 moles de moléculas de glucosa por cada mol de moléculas de proteína.

Cadena respiratoria

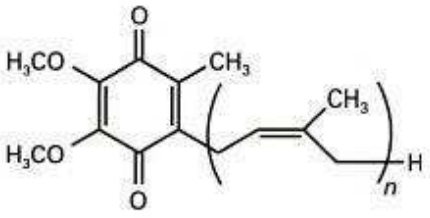
En la oxidación exergónica de la glucosa se transfieren 24 electrones de cada molécula de $C_6H_{12}O_6$ a seis moléculas de O_2. Las semirreacciones de oxidación de la glucosa y de reducción del O_2 son

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 24\,H^+(aq) + 24\,e^-$$
$$6\,O_2(g) + 24\,H^+(aq) + 24\,e^- \rightarrow 12\,H_2O(l)$$

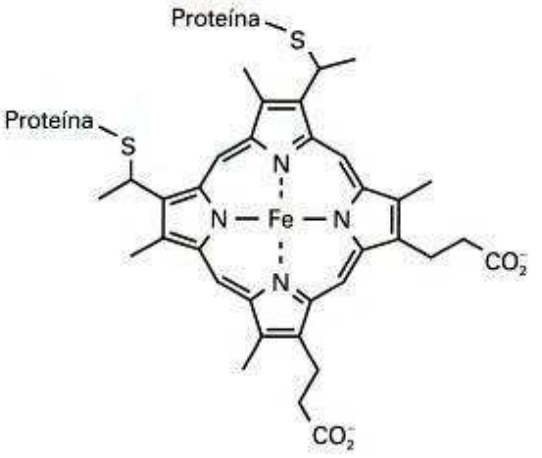
Los electrones no pasan en forma directa de la glucosa al O_2. Hemos visto que en las células biológicas el NAD^+ y el FAD oxidan la glucosa a CO_2 durante la glucólisis y el ciclo del ácido cítrico:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 10\,NAD^+ + 2\,FAD + 4\,ADP + 4\,P_i^- + 2\,H_2O \rightarrow 6\,CO_2 + 10\,NADH + 2\,FADH_2 + 4\,ATP + 6\,H^+$$

Material protegido por derechos de autor



4 Coenzima Q, Q



5 Hemo *c*

En la *cadena respiratoria*, los electrones de los potentes agentes reductores NADH y $FADH_2$ atraviesan cuatro complejos de proteínas ligadas a la membrana y dos transportadores de electrones móviles, antes de reducir al O_2 a H_2O. Veremos que las reacciones de transferencia de electrones impulsan la síntesis de ATP en tres de los complejos de proteínas de membrana.

La cadena respiratoria comienza en el complejo I (NADH-Q oxidorreductasa), en donde la coenzima Q (Q, 4) oxida al NADH en una reacción de dos electrones:

$$H^+ + NADH + Q \xrightarrow{\text{complejo I}} NAD^+ + QH_2 \qquad E^\oplus = +0{,}42\ V, \quad \Delta_r G^\oplus = -81\ kJ\ mol^{-1}$$

$FADH_2$ reduce las moléculas Q adicionales en el complejo II (succinato-Q reductasa):

$$FADH_2 + Q \xrightarrow{\text{complejo II}} FAD + QH_2 \qquad E^\oplus = +0{,}015\ V, \qquad \Delta_r G^\oplus = -2{,}9\ kJ\ mol^{-1}$$

El Q reducido migra al complejo III (Q-citocromo *c* oxidorreductasa), que cataliza la reducción de la proteína citocromo *c* (Cyt *c*). La proteína citocromo *c* contiene el grupo hemo *c* (5), cuyo hierro central puede existir en los estados oxidados +3 y +2. La reacción neta catalizada por el complejo III es

$$QH_2 + 2\ Fe^{3+}(Cyt\ c) \xrightarrow{\text{complejo III}} Q + 2\ Fe^{2+}(Cyt\ c) + 2\ H^+$$
$$E^\oplus = +0{,}15\ V, \qquad \Delta_r G^\oplus = -30\ kJ\ mol^{-1}$$

El citocromo *c* reducido transporta electrones desde el complejo III al complejo IV (citocromo *c* oxidasa), en donde el O_2 es reducido a H_2O:

$$2\ Fe^{2+}(Cyt\ c) + 2\ H^+ + \tfrac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{\text{complejo VI}} 2\ Fe^{3+}(Cyt\ c) + H_2O$$
$$E^\oplus = +0{,}815\ V, \qquad \Delta_r G^\oplus = -109\ kJ\ mol^{-1}$$

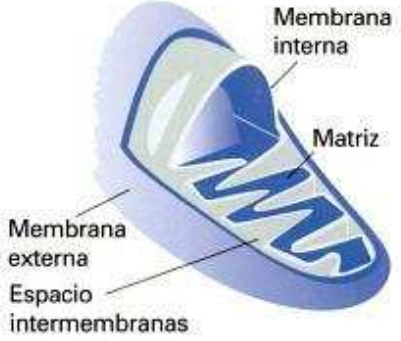


Fig. 7.17 Características generales de una mitocondria típica.

Fosforilación oxidativa

Las reacciones que se producen en los complejos I, III y IV son lo suficientemente exergónicas como para impulsar la síntesis de ATP en el proceso llamado *fosforilación oxidativa*:

$$ADP + P_i^- + H^+ \rightarrow ATP \qquad \Delta_r G^\oplus = +31\ kJ\ mol^{-1}$$

Vimos antes que la fosforilación del ADP a ATP se puede acoplar a la desfosforilación exergónica de otras moléculas. En realidad, éste es el mecanismo por el cual se sintetiza ATP durante la glucólisis y el ciclo del ácido cítrico. Sin embargo, la fosforilación oxidativa tiene un mecanismo diferente.

En la figura 7.17 se muestra la estructura de la mitocondria. Los complejos proteicos asociados a la cadena de transporte de electrones atraviesan la membrana interna y la fosforilación se lleva a cabo en la matriz. La energía de Gibbs de las reacciones de los

Material protegido por derechos de autor

complejos I, III y IV se utiliza en primer lugar para realizar el trabajo de desplazamiento de protones a través de la membrana mitocondrial. Los complejos se orientan en forma asimétrica en la membrana interna de manera que los protones que se trasladan desde un lado de la membrana pueden depositarse en el otro lado. Por ejemplo, la oxidación de NADH por Q en el complejo I se acopla a la transferencia de cuatro protones a través de la membrana. El acople de la transferencia de electrones y la bomba de protones en los complejos III y IV contribuye a formar un gradiente de concentración de protones a través de la membrana. Luego la enzima H^+-ATPasa utiliza la energía almacenada en el gradiente de protones para la fosforilación de ADP a ATP. Los experimentos muestran que se forman 11 moléculas de ATP por cada tres moléculas de NADH y una molécula de $FADH_2$ que se oxidan en la cadena respiratoria. El ATP se hidroliza cuando es necesario realizar un trabajo bioquímico útil en toda la célula.

La *teoría quimiosmótica* de Peter Mitchell explica cómo las H^+-ATPasas sintetizan ATP a partir de ADP. La energía almacenada en un gradiente de protones a través de la membrana proviene de dos contribuciones. En primer lugar, la diferencia de actividad del ión H^+ produce una diferencia en la energía de Gibbs molar a través de la membrana mitocondrial

$$\Delta G_{m,1} = G_{m,int} - G_{m,ext} = RT \ln \frac{a_{H^+,int}}{a_{H^+,ext}}$$

En segundo lugar, existe una diferencia de potencial de membrana $\Delta\phi = \phi_{int} - \phi_{ext}$ que surge de las diferencias en las interacciones de Coulomb a cada lado de la membrana. La diferencia de carga a través de una membrana por mol de iones H^+ es $N_A e$, o F, con $F = eN_A$. De la *Justificación 7.3* se deduce que la diferencia de energía de Gibbs molar es $\Delta G_{m,2} = F\Delta\phi$. Si sumamos esta contribución a $\Delta G_{m,1}$ obtenemos la energía de Gibbs total almacenada por la combinación de un gradiente de actividad y un gradiente de potencial de membrana:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{[H^+]_{int}}{[H^+]_{ext}} + F\Delta\phi$$

en donde hemos reemplazado las actividades por las concentraciones molares. Esta ecuación nos permite también estimar la energía de Gibbs disponible para la fosforilación del ADP. Utilizando $\ln [H^+] \approx \ln 10 \times \log [H^+]$ y sustituyendo $\Delta pH = pH_{int} - pH_{ext} = -\log [H^+]_{int} + \log [H^+]_{ext}$, obtenemos

$$\Delta G_m = F\Delta\phi - (RT \ln 10)\Delta pH$$

En la mitocondria, $\Delta pH \approx -1{,}4$ y $\Delta\phi \approx 0{,}14$ V, de modo que $\Delta G_m = +21{,}5$ kJ mol^{-1}. Dado que la fosforilación requiere 31 kJ mol^{-1}, concluimos que deben pasar por lo menos 2 moles de H^+ (o más) a través de la membrana para la fosforilación de un mol de ADP.

(b) Determinación de los coeficientes de actividad

Una vez que conocemos el potencial estándar de un electrodo en una pila, podemos utilizarlo para determinar los coeficientes de actividad promedio midiendo la fuerza electromotriz de la pila para la concentración de iones de interés. Por ejemplo, el coeficiente de actividad promedio de los iones en ácido clorhídrico de molalidad b se obtiene a partir de la ec. 7.32 como

$$\ln \gamma_\pm = \frac{E^\circ - E}{2RT/F} - \ln b \qquad \{7.36\}$$

una vez medido el valor de E.

(c) Determinación de las constantes de equilibrio

El principal uso de los potenciales estándar es el cálculo de la fuerza electromotriz estándar de una pila formada por dos electrodos cualesquiera. Para ello le restamos el potencial estándar del electrodo de la izquierda al potencial estándar del electrodo de la derecha:

Material protegido por derechos de autor

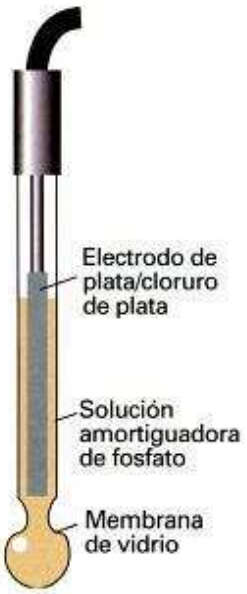


Fig. 7.18 Electrodo de vidrio. Se utiliza en combinación con un electrodo de calomel que hace contacto con la solución de prueba a través de un puente salino.

$$E^\circ = E^\circ(\text{derecha}) - E^\circ(\text{izquierda}) \qquad (7.37)$$

Dado que $\Delta G^\circ = -\nu F E^\circ$, deducimos que, si el resultado es $E^\circ > 0$, la reacción de pila correspondiente tiene $K > 1$.

Ejemplo 7.14 Cálculo de la constante de equilibrio a partir de los potenciales estándar

Una dismutación es una reacción en la cual una sustancia se oxida y se reduce a la vez. Para estudiar la dismutación $2\,Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$ combinamos los siguientes electrodos:

Electrodo de la derecha:
$Cu(s)\,|\,Cu^+(aq)$ $\quad Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(aq)$ $\quad E^\circ = +0{,}52\ V$

Electrodo de la izquierda:
$Pt(s)\,|\,Cu^{2+}(aq), Cu^+(aq)$ $\quad Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(s)$ $\quad E^\circ = +0{,}16\ V$

donde los potenciales estándar se miden a 298 K. La fuerza electromotriz estándar de la pila es

$$E^\circ = +0{,}52\ V - 0{,}16\ V = +0{,}36\ V$$

Podemos calcular la constante de equilibrio de la reacción de la pila. Dado que $\nu = 1$, de la ec. 7.30

$$\ln K = \frac{0{,}36\ V}{0{,}025693\ V} = \frac{0{,}36}{0{,}025693}$$

Por lo tanto, $K = 1{,}2 \times 10^6$.

Autoevaluación 7.11 Calcule la constante de solubilidad (la constante de equilibrio de la reacción $Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$) y la solubilidad del cloruro de mercurio (I) a 298,15 K. *Sugerencia*: el ión de mercurio(I) es la especie diatómica Hg_2^{2+}.
$[2{,}6 \times 10^{-18},\ 8{,}7 \times 10^{-7}\ \text{mol kg}^{-1}]$

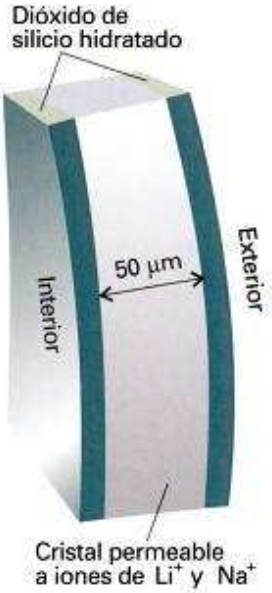


Fig. 7.19 Corte transversal de la pared de un electrodo de vidrio.

(d) Electrodos selectivos

Un **electrodo selectivo de iones** es un electrodo que genera un potencial en respuesta a la presencia de una solución de iones específicos. Un ejemplo es el **electrodo de vidrio** (Fig. 7.18), que es sensible a la actividad del ión hidrógeno y tiene un potencial proporcional al pH. Se llena con un amortiguador de fosfato que contiene iones de Cl^- y posee $E = 0$ para un medio externo a un pH = 7. Es necesario calibrar el electrodo de vidrio con soluciones de pH conocido antes de utilizarlo.

La respuesta del electrodo de vidrio a la actividad del ión hidrógeno se debe a procesos complejos en la interfase entre la membrana de vidrio y las soluciones a cada lado de ella. La membrana en sí es permeable a los iones Na^+ y Li^+ pero no a los iones H^+. Por lo tanto, el mecanismo que produce la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio debe ser distinto del mecanismo responsable de los potenciales transmembrana biológicos (*Impacto en bioquímica 7.2*). La inspección detallada de la membrana de vidrio nos brinda un indicio de este mecanismo. Cada cara está cubierta por una delgada capa de dióxido de silicio hidratado (Fig. 7.19). Los iones hidrógeno en la solución de prueba modifican esta capa en un grado que depende de la actividad de la solución. Los iones Na^+ y Li^+ del vidrio transmiten la modificación de la carga de la capa externa a la capa interna. La actividad del ión hidrógeno da origen a un potencial de membrana a través de este mecanismo indirecto.

Material protegido por derechos de autor

Los electrodos sensibles a iones hidrógeno, y por lo tanto al pH, son vidrios formados por silicato de litio dopados con óxidos de metales pesados. El vidrio dopado con Al_2O_3 y B_2O_3 responde a iones de Na^+, K^+ y NH_4^+.

Para detectar la presencia de ciertos gases, se puede utilizar un electrodo de vidrio adaptado adecuadamente. Un **electrodo sensible a gases** está formado por un electrodo de vidrio contenido en una manga externa con una solución acuosa en su interior y separada de la solución de prueba por una membrana permeable al gas. Cuando un gas como el dióxido de azufre o amoniaco difunde en la solución acuosa, modifica su pH, lo que a su vez afecta el potencial del electrodo de vidrio. Estos compuestos orgánicos se pueden detectar por la presencia de una enzima que convierte un compuesto como la urea o un aminoácido en amoniaco, que luego afecta el pH.

Se utilizan aparatos más sofisticados como electrodos selectivos de iones que dan el potencial de acuerdo con la presencia de iones específicos en una solución problema. Un dispositivo consiste en una membrana lipófila porosa (que atrae hidrocarburos) adherida a un pequeño reservorio de un líquido hidrófobo (que repele el agua), como el dioctilfenilfosfonato, que lo satura (Fig. 7.20). El líquido contiene un agente, como el $(RO)_2PO_2^-$, donde R es una cadena de C_8 a C_{18} que actúa como una especie de agente solubilizante para los iones con los que puede formar un complejo. Los iones del complejo pueden migrar a través de la membrana lipófila dando origen a un potencial de transmembrana, que se detecta con un electrodo de plata/cloruro de plata ubicado en el interior. Estos electrodos se pueden diseñar para ser sensibles a una variedad de especies iónicas, entre ellas iones de calcio, cinc, hierro, plomo y cobre.

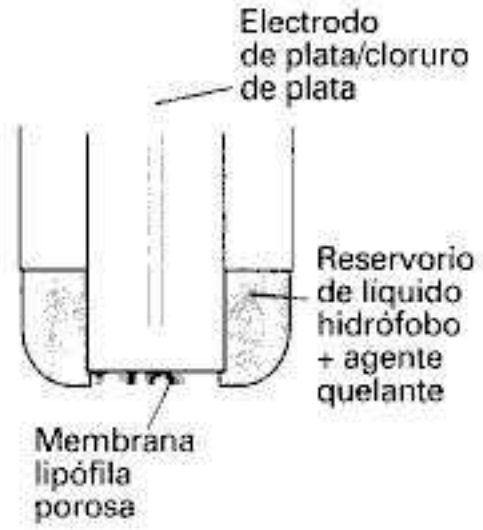


Fig. 7.20 Estructura de un electrodo selectivo de iones. Los iones quelados pueden migrar a través de la membrana lipófila.

En teoría, el potencial de transmembrana se debe determinar mediante las diferencias de actividad de las sustancias que el electrodo puede detectar. En la práctica, se observa una pequeña diferencia de potencial, llamada **potencial de asimetría**, incluso cuando la actividad de las sustancias de prueba es la misma a ambos lados de la membrana. El potencial de asimetría se debe al hecho de que no es posible fabricar un material de membrana que tenga la misma estructura y las mismas propiedades químicas en todos sus puntos. Además, todos los electrodos selectivos de especie son sensibles a más de una sustancia. Por ejemplo, un electrodo selectivo al Na^+ responde también a la actividad de los iones de K^+ de la solución, aunque de manera menos eficaz. Como consecuencia de estos efectos, el potencial de un electrodo sensible a la sustancia X^+ que también es susceptible a la interferencia con la sustancia Y^+ está dado por una forma modificada de la ecuación de Nernst:

$$E = E_{ap} + \beta \frac{RT}{F} \ln(a_{X^+} + k_{X,Y} a_{Y^+}) \tag{7.38}$$

donde E_{ap} es el potencial de asimetría, β es un parámetro experimental que captura las desviaciones de la ecuación de Nernst, y $k_{X,Y}$ es el **coeficiente de selectividad** del electrodo y se relaciona con la respuesta a la sustancia Y^+ que interfiere. Un valor de $\beta = 1$ indica que el electrodo responde a la actividad de los iones en solución de acuerdo con la ecuación de Nernst; en la práctica, en la mayoría de los electrodos especie-selectivos de alta calidad, $\beta \approx 1$. En el diseño y fabricación de un electrodo especie-selectivo se puede minimizar el coeficiente de selectividad, y por lo tanto los efectos de interferencia. Para un trabajo preciso, es necesario calibrar la respuesta del electrodo midiendo E_{ap}, β, y $k_{X,Y}$ antes de realizar experimentos en soluciones de concentración de X^+ desconocida.

(e) Determinación de las funciones termodinámicas

La fuerza electromotriz estándar de una pila se relaciona con la energía de Gibbs estándar de reacción a través de la ec. 7.28 ($\Delta_r G^\circ = -\nu F E^\circ$). Por lo tanto, si medimos E° podemos obtener esta importante cantidad termodinámica. Su valor se puede utilizar para calcular la energía de Gibbs de formación de iones utilizando la conversión que se explica en la Sección 3.6.

Copyrighted material

Ejemplo 7.15 *Determinación de la energía de Gibbs de formación de un ión por electroquímica*

La reacción de la pila que se produce en

$$\mathrm{Pt(s)\,|\,H_2\,|\,H^+(aq)\,\|\,Ag^+(aq)\,|\,Ag(s)} \qquad E^\ominus = +0{,}7996\ \mathrm{V}$$

es

$$\mathrm{Ag^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(aq) + Ag(s)} \qquad \Delta_r G^\ominus = -\Delta_f G^\ominus(\mathrm{Ag^+, aq})$$

Por lo tanto, si $\nu = 1$,

$$\Delta_f G^\ominus(\mathrm{Ag^+, aq}) = -(-FE^\ominus) = +77{,}15\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

que se acerca al valor del Cuadro 2.6 de la *Sección de datos.*

El coeficiente de temperatura de la fuerza electromotriz de pila estándar, $\mathrm{d}E^\ominus/\mathrm{d}T$, nos da la entropía estándar de la reacción de la pila. Esta conclusión se deriva de la relación termodinámica $(\partial G/\partial T)_p = -S$ y de la ec. 7.27, que se combina para dar

$$\frac{\mathrm{d}E^\ominus}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{\nu F} \tag{7.39}$$

La derivada es total porque $E^\ominus$, al igual que $\Delta_r G^\ominus$, es independiente de la presión. Por lo tanto, tenemos una técnica electroquímica para obtener la entropía estándar de reacción y, a través de ésta, la entropía de iones en solución.

Por último, podemos combinar los resultados obtenidos hasta ahora y utilizarlos para obtener la entalpía de reacción estándar:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus = -\nu F\left(E^\ominus - T\frac{\mathrm{d}E^\ominus}{\mathrm{d}T}\right) \tag{7.40}$$

Esta expresión nos proporciona un método no calorimétrico de medición de $\Delta_r H^\ominus$ y, a través de la convención $\Delta_f H^\ominus(\mathrm{H^+, aq}) = 0$, las entalpías estándar de formación de iones en solución (Sección 2.8). Se pueden utilizar las mediciones eléctricas para calcular todas las propiedades termodinámicas con las que comenzamos este capítulo.

Ejemplo desarrollado 7.5 *Uso del coeficiente de temperatura del potencial de la pila*

Se midió la fuerza electromotriz estándar de la pila $\mathrm{Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,HBr(aq)\,|\,AgBr(s)\,|\,Ag(s)}$ en un intervalo de temperaturas y se ajustaron los datos al siguiente polinomio:

$$E^\ominus/\mathrm{V} = 0{,}07131 - 4{,}99\times10^{-4}(T/\mathrm{K} - 298) - 3{,}45\times10^{-6}(T/\mathrm{K} - 298)^2$$

Evalúe la energía de Gibbs de reacción estándar, la entalpía y entropía a 298 K.

Método La energía de Gibbs de reacción estándar se obtiene mediante la ec. 7.28 evaluando $E^\ominus$ a 298 K y utilizando 1 V C = 1 J. La entropía de reacción estándar se obtiene mediante la ec. 7.39, en la que se debe derivar el polinomio con respecto a T y establecer $T = 298$ K. La entalpía de reacción se obtiene combinando los valores de la energía de Gibbs estándar y de la entropía.

Respuesta A $T = 298$ K, $E^\ominus = +0{,}07131$ V, entonces

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= -\nu F E^\ominus = -(1)\times(9{,}6485\times10^4\ \mathrm{C\ mol^{-1}})\times(+0{,}07131\ \mathrm{V})\\ &= -6{,}880\times10^3\ \mathrm{V\ C\ mol^{-1}} = -6{,}880\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}\end{aligned}$$

Material protegido por derechos de autor

El coeficiente de temperatura del potencial de la pila es

$$\frac{dE^\circ}{dT} = -4{,}99 \times 10^{-4}\ \text{V K}^{-1} - 2(3{,}45 \times 10^{-6})(T/\text{K} - 298)\ \text{V K}^{-1}$$

A $T = 298$ K la expresión toma el valor

$$\frac{dE}{dT} = -4{,}99 \times 10^{-4}\ \text{V K}^{-1}$$

A partir de la ec. 7.39, la entropía de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 1 \times (9{,}6485 \times 10^4\ \text{C mol}^{-1}) \times (-4{,}99 \times 10^{-4}\ \text{V K}^{-1}) \\ &= -48{,}2\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Luego

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ = -6{,}880\ \text{kJ mol}^{-1} + (298\ \text{K}) \times (-0{,}0482\ \text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \\ &= -21{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Una dificultad de este procedimiento reside en poder medir con exactitud valores pequeños de coeficientes de temperatura del potencial de la pila. Sin embargo, éste es otro ejemplo de la capacidad de la termodinámica para relacionar lo que no parece relacionado, en este caso las mediciones eléctricas con las propiedades térmicas.

Autoevaluación 7.12 Prediga el potencial estándar de la pila de Harned a 303 K a partir de los cuadros de datos termodinámicos. [+0,2222 V]

Listado de conceptos clave

- ☐ 1. El avance de la reacción (ξ) se define de manera tal que al cambiar el avance de la reacción en una cantidad finita $\Delta\xi$, la cantidad de A presente se modifica de $n_{A,0}$ a $n_{A,0} - \Delta\xi$.
- ☐ 2. La energía de Gibbs de reacción es la pendiente del gráfico de la energía de Gibbs en función del avance de la reacción: $\Delta_r G = (\partial G/\partial\xi)_{p,T}$; en condiciones de equilibrio, $\Delta_r G = 0$.
- ☐ 3. En una reacción exergónica $\Delta_r G < 0$; esta reacción se puede utilizar para impulsar otro proceso. En una reacción endergónica $\Delta_r G > 0$.
- ☐ 4. La expresión general de $\Delta_r G$ en un estado arbitrario de reacción es $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$.
- ☐ 5. La constante de equilibrio (K) se puede expresar en términos de $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$.
- ☐ 6. La energía de Gibbs estándar de reacción se puede calcular a partir de las energía de Gibbs estándar de formación, $\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{Reactivos}} \nu \Delta_f G^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\circ(J)$.
- ☐ 7. La constante de equilibrio termodinámica es una constante de equilibrio K expresada en términos de actividades (o fugacidades):
$$K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J}\right)_{\text{equilibrio}}.$$
- ☐ 8. Un catalizador no afecta la constante de equilibrio.
- ☐ 9. Los cambios de presión no afectan la constante de equilibrio: $(\partial K/\partial p)_T = 0$. Sin embargo, las presiones y concentraciones parciales pueden cambiar en respuesta a un cambio de presión.
- ☐ 10. Según el principio de Le Chatelier, un sistema en equilibrio, cuando sufre una perturbación, responde tendiendo a minimizar su efecto.
- ☐ 11. En una reacción exotérmica el aumento de temperatura favorece a los reactivos; en una reacción endotérmica, el aumento de temperatura favorece a los productos.
- ☐ 12. La ecuación de van't Hoff expresa la dependencia y la constante de equilibrio con la temperatura: $d \ln K/dT = \Delta_r H^\circ/RT^2$. Para calcular K a una determinada temperatura en términos de su valor a otra temperatura, siempre que $\Delta_r H^\circ$ sea independiente de la temperatura, utilizamos $\ln K_2 - \ln K_1 = -(\Delta_r H^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)$.
- ☐ 13. Una pila galvánica es una celda electroquímica que produce electricidad como consecuencia de la reacción espontánea que se lleva a cabo en ella. Una pila electrolítica es una celda electroquímica en la que una fuente externa de corriente impulsa una reacción no espontánea.
- ☐ 14. La oxidación es la pérdida de electrones por una sustancia; la reducción es la ganancia de electrones por una sustancia; en

Material protegido por derechos de autor

una reacción redox hay transferencia de electrones de una sustancia a otra.

☐ 15. El ánodo es el electrodo en el cual se produce la oxidación. El cátodo es el electrodo en el cual se produce la reducción.

☐ 16. La fuerza electromotriz es el potencial de la pila equilibrado por una fuente de potencial igual y opuesta de modo que la reacción de la pila sea reversible, la composición constante y no haya flujo de corriente.

☐ 17. El potencial de la pila y la energía de Gibbs de reacción se relacionan mediante $-\nu FE = \Delta_r G$.

☐ 18. La fuerza electromotriz estándar es la energía de Gibbs estándar de reacción expresada como potencial: $E^\circ = \Delta_r G^\circ / \nu F$.

☐ 19. La ecuación de Nernst es la ecuación de la fuerza electromotriz de la pila en términos de composición: $E = E^\circ - (RT/\nu F) \ln Q$.

☐ 20. La constante de equilibrio de una reacción de pila se relaciona con la fuerza electromotriz según $\ln K = \nu FE^\circ / RT$.

☐ 21. El potencial estándar (E°) de un par redox es la fuerza electromotriz estándar de una pila en la que el electrodo de la derecha está formado por un par redox y el electrodo de la izquierda es el electrodo de hidrógeno estándar.

☐ 22. Para calcular la fuerza electromotriz estándar, calcule la diferencia de potenciales de electrodos: $E^\circ = E^\circ(\text{derecha}) - E^\circ(\text{izquierda})$.

☐ 23. El coeficiente de temperatura del potencial de la pila es $dE^\circ/dT = \Delta_r S^\circ / \nu F$.

☐ 24. La entropía y entalpía de reacción estándar se calculan a partir de la relación entre la temperatura y la fuerza electromotriz estándar mediante: $\Delta_r S^\circ = \nu F dE^\circ/dT$, $\Delta_r H^\circ = -\nu(FE^\circ - TdE^\circ/dT)$.

Lecturas recomendadas

Artículos y textos

P.W. Atkins and J.C. de Paula, *Physical chemistry for the life sciences*. W.H. Freeman and Company, New York (2005).

A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods*. Wiley, New York (2000).

M.J. Blandamer, *Chemical equilibria in solution*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1992).

W.A. Cramer and D.A. Knaff, *Energy transduction in biological membranes, a textbook of bioenergetics*. Springer-Verlag, New York (1990).

D.R. Crow, *Principles and applications of electrochemistry*. Blackie, London (1994).

K. Denbigh, *The principles of chemical equilibrium, with applications in chemistry and chemical engineering*. Cambridge University Press (1981).

C.H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich, *Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim (1998).

Fuentes de datos e información

M.S. Antelman, *The encyclopedia of chemical electrode potentials*, Plenum, New York (1982).

A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan (ed.), *Standard potentials in aqueous solution*. Marcel Dekker, New York (1985).

R.N. Goldberg and Y.B. Tewari, Thermodynamics of enzyme-catalyzed reactions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Part 1: **22**, 515 (1993). Part 2: **23**, 547 (1994). Part 3: **23**, 1035 (1994). Part 4: **24**, 1669 (1995). Part 5: **24**, 1765 (1995).

Preguntas para el análisis

7.1 Explique cómo influye la mezcla de reactivos y productos en la posición del equilibrio químico.

7.2 Sugiera cómo podría responder la constante de equilibrio termodinámica de otra manera a los cambios de presión y temperatura a partir de la constante de equilibrio expresada en términos de presiones parciales.

7.3 Explique el principio de Le Chatelier en términos de magnitudes termodinámicas.

7.4 Explique la base molecular de la ecuación de van't Hoff de la relación entre la temperatura y K.

7.5 (a) ¿Cómo se puede utilizar un diagrama de Ellingham para decidir si un metal es capaz de reducir el óxido de otro metal? (b) Utilice el diagrama de Ellingham de los conceptos la figura 7.10 para identificar la menor temperatura a la cual el carbono puede reducir el óxido de cinc a cinc metálico.

7.6 Distinga potencial de la pila y fuerza electromotriz y explique por qué esta última se relaciona con cantidades termodinámicas.

7.7 Describa las contribuciones de la fuerza electromotriz de pilas formadas por la combinación de los electrodos especificados en el cuadro 7.1.

7.8 Describa un método para determinar el potencial estándar de un par redox.

7.9 Diseñe un método de determinación del pH de una solución acuosa.

Material protegido por derechos de autor

Ejercicios

7.1(a) A 2 257 K y 1,00 atm de presión total, el agua está disociada en un 1,77 por ciento en condiciones de equilibrio según la reacción $2\ H_2O(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g)$. Calcule (a) K, (b) $\Delta_r G^\circ$, y (c) $\Delta_r G$ a dicha temperatura.

7.1(b) Para el equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, el grado de disociación, α, a 298 K es 0,201 a 1,00 bar de presión total. Calcule (a) $\Delta_r G$, (2) K y (3) $\Delta_r G^\circ$ a 298 K.

7.2(a) El tetróxido de dinitrógeno está disociado en un 18,46 por ciento a 25°C y 1,00 bar en el equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$. Calcule (a) K a 25 °C, (b) $\Delta_r G^\circ$, (c) K a 100°C, sabiendo que $\Delta_r H^\circ = +57{,}2$ kJ mol^{-1} en el rango de temperatura dado.

7.2(b) El bromo molecular está disociado en un 40 por ciento a 1 600 K y 1,00 bar en el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ Br(g)$. Calcule (a) K a 25°C, (b) $\Delta_r G^\circ$, (c) K a 2 000°C sabiendo que $\Delta_r H^\circ = +112$ kJ mol^{-1} en el rango de temperatura dado.

7.3(a) A partir de la información de la *Sección de datos*, calcule la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio a (a) 298 K y (b) 400 K para la reacción $PbO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Pb(s) + CO_2(g)$. Asuma que la entalpía de reacción es independiente de la temperatura.

7.3(b) A partir de la información de la *Sección de datos*, calcule la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio a (a) 25°C y (b) 50°C para la reacción $CH_4(g) + 3\ Cl_2(g) \rightleftharpoons CHCl_3(l) + 3\ HCl(g)$. Asuma que la entalpía de reacción es independiente de la temperatura.

7.4(a) Para la reacción de fase gaseosa $2\ A + B \rightleftharpoons 3\ C + 2\ D$, al mezclar 1,00 mol de A, 2,00 moles de B y 1,00 mol de D y dejar que llegue al equilibrio a 25°C, se obtuvo una mezcla con 0,90 mol de C a 1,00 bar de presión total. Calcule (a) las fracciones molares de cada sustancia en el equilibrio, (b) K_x, (c) K, y (d) $\Delta_r G^\circ$.

7.4(b) Para la reacción de fase gaseosa $A + B \rightleftharpoons C + 2\ D$, al mezclar 2,00 moles de A, 1,00 mol de B y 3,00 moles de D y dejar que llegue al equilibrio a 25°C, se obtuvo una mezcla con 0,79 mol de C a 1,00 bar de presión total. Calcule (a) las fracciones molares de cada sustancia en el equilibrio, (b) K_x, (c) K y (d) $\Delta_r G^\circ$.

7.5(a) La entalpía estándar de reacción de $Zn(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons ZnO(s) + H_2(g)$ es aproximadamente constante a +224 kJ mol^{-1} entre 920 K y 1 280 K. La energía de Gibbs estándar de reacción es +33 kJ mol^{-1} a 1280 K. Estime la temperatura a la cual la constante de equilibrio se hace mayor que 1.

7.5(b) La entalpía estándar de reacción de una determinada reacción es aproximadamente constante a +125 kJ mol^{-1} entre 800 K y 1 500 K. La energía de Gibbs estándar de reacción es +22 kJ mol^{-1} a 1 120 K. Estime la temperatura a la cual la constante de equilibrio se hace mayor que 1.

7.6(a) La constante de equilibrio de la reacción $2\ C_3H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + C_4H_8(g)$ se ajusta a la expresión $\ln K = A + B/T + C/T^2$ entre 300 K y 600 K con $A = -1{,}04$, $B = -1\ 088$ K y $C = 1{,}51 \times 10^5$ K^2. Calcule la entalpía estándar de reacción y la entropía estándar de reacción a 400 K.

7.6(b) La constante de equilibrio de una reacción se ajusta a la expresión $\ln K = A + B/T + C/T^3$ entre 400 K y 500 K para $A = -2{,}04$, $B = -1\ 176$ K y $C = 2{,}1 \times 10^7$ K^3. Calcule la entalpía estándar de reacción y la entropía estándar de reacción a 450 K.

7.7(a) La energía de Gibbs estándar de reacción de la isomerización del borneol ($C_{10}H_{17}OH$) a isoborneol en fase gaseosa a 503 K es +9,4 kJ mol^{-1}. Calcule la energía de Gibbs de reacción en una mezcla formada por 0,15 moles de borneol y 0,30 moles de isoborneol a 600 Torr de presión total.

7.7(b) La presión de equilibrio de H_2 sobre uranio sólido e hidruro de uranio, UH_3, a 500 K es 139 Pa. Calcule la energía de Gibbs estándar de formación de $UH_3(s)$ a 500 K.

7.8(a) Calcule el cambio porcentual de K_x para la reacción $H_2CO(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ al aumentar la presión total de 1,0 bar a 2,0 bar a temperatura constante.

7.8(b) Calcule el cambio porcentual de K_x para la reacción $CH_3OH(g) + NOCl(g) \rightleftharpoons HCl(g) + CH_3NO_2(g)$ al aumentar la presión total de 1,0 bar a 2,0 bar a temperatura constante.

7.9(a) La constante de equilibrio de la isomerización en fase gaseosa del borneol ($C_{10}H_{17}OH$) a isoborneol a 503 K es 0,106. Se calienta una mezcla de 7,50 g de borneol y 14,0 g de isoborneol en un recipiente de 5,0 dm^3 a 503 K y se deja que alcance el equilibrio. Calcule las fracciones molares de las dos sustancias en el equilibrio.

7.9(b) La constante de equilibrio de la reacción $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$ es $1{,}69 \times 10^{-3}$ a 2 300 K. Se calienta una mezcla de 5,0 g de nitrógeno y 2,0 g de oxígeno en un recipiente de 1,0 dm^3 a 2 300 K y se deja que alcance el equilibrio. Calcule la fracción molar de NO en el equilibrio.

7.10(a) ¿Cuál es la entalpía estándar de reacción de una reacción para la cual la constante de equilibrio (a) se duplica, (b) se reduce a la mitad al aumentar la temperatura en 10 K a 298 K?

7.10(b) ¿Cuál es la entalpía estándar de reacción de una reacción para la cual la constante de equilibrio (a) se duplica, (b) se reduce a la mitad al aumentar la temperatura en 15 K a 310 K?

7.11(a) La energía de Gibbs estándar de formación de $NH_3(g)$ es –16,5 kJ mol^{-1} a 298 K. ¿Cuál es la energía de Gibbs de reacción para presiones parciales de N_2, H_2 y NH_3 (tratados como gases ideales) de 3,0 bar, 1,0 bar y 4,0 bar, respectivamente? ¿Cuál es la dirección de la reacción espontánea en este caso?

7.11(b) La presión de vapor de disociación de NH_4Cl a 427°C es 608 kPa pero a 459°C aumenta a 1 115 kPa. Calcule (a) la constante de equilibrio, (b) la energía de Gibbs estándar de reacción, (c) la entalpía estándar, (d) la entropía estándar de disociación, todas ellas a 427°C. Asuma que el vapor se comporta como un gas ideal y que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura en el rango indicado.

7.12(a) Estime la temperatura a la cual se descompone el $CaCO_3$ (calcita).

7.12(b) Estime la temperatura a la cual se deshidrata el $CuSO_4{\cdot}5H_2O$.

7.13(a) Para $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$, $K = 3{,}9 \times 10^{-11}$ a 25 °C y la energía de Gibbs estándar de formación de $CaF_2(s)$ es –1 167 kJ mol^{-1}. Calcule la energía de Gibbs estándar de formación de $CaF_2(aq)$.

7.13(b) Para $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$, $K = 1{,}4 \times 10^{-8}$ a 25°C y la energía de Gibbs estándar de formación de $PbI_2(s)$ es –173,64 kJ mol^{-1}. Calcule la energía de Gibbs estándar de formación de $PbI_2(aq)$.

7.14(a) Escriba la reacción de pila y las semirreacciones de los electrodos y calcule la fuerza electromotriz estándar de cada una de las siguientes pilas:

(a) $Zn|ZnSO_4(aq)\|AgNO_3(aq)|Ag$

(b) $Cd|CdCl_2(aq)\|HNO_3(aq)|H_2(g)|Pt$

(c) $Pt|K_3[Fe(CN)_6](aq), K_4[Fe(CN)_6](aq)\|CrCl_3(aq)|Cr$

7.14(b) Escriba la reacción de la pila y las semirreacciones de los electrodos y calcule la fuerza electromotriz estándar de cada una de las siguientes pilas:

(a) $Pt|Cl_2(g)|HCl(aq)\|K_2CrO_4(aq)|Ag_2CrO_4(s)|Ag$

(b) $Pt|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)\|Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)|Pt$

(c) $Cu|Cu^{2+}(aq)\|Mn^{2+}(aq), H^+(aq)|MnO_2(s)|Pt$

Copyrighted material

7.15(a) Diseñe pilas para las siguientes reacciones y calcule la fuerza electromotriz estándar en cada caso:

(a) $Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + Cu(s)$

(b) $2\,AgCl(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,HCl(aq) + 2\,Ag(s)$

(c) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$

7.15(b) Diseñe pilas para las siguientes reacciones y calcule la fuerza electromotriz estándar en cada caso:

(a) $2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$

(b) $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(aq)$

(c) $H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l)$

7.16(a) Utilice la ley límite de Debye-Hückel y la ecuación de Nernst para estimar el potencial de la pila $Ag|AgBr(s)|KBr(aq, 0{,}050\ mol\ kg^{-1})\|Cd(NO_3)_2(aq, 0{,}010\ mol\ kg^{-1})|Cd$ a 25°C.

7.16(b) Considere la pila $Pt|H_2(g,p^\circ)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag$, para la cual la reacción de pila es $2\,AgCl(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,Ag(s) + 2\,HCl(aq)$. A 25°C y para una molalidad de HCl de 0,010 mol kg^{-1}, $E = +0{,}4658$ V. (a) Escriba la ecuación de Nernst para la reacción de la pila. (b) Calcule $\Delta_r G$ para la reacción de la pila. (c) Calcule $E^\circ(AgCl, Ag)$ asumiendo que se mantiene la ley límite de Debye-Hückel para esta concentración.

7.17(a) Calcule las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 25°C a partir de los datos de potencial estándar:

(a) $Sn(s) + Sn^{4+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Sn^{2+}(aq)$

(b) $Sn(s) + 2\,AgCl(s) \rightleftharpoons SnCl_2(aq) + 2\,Ag(s)$

7.17(b) Calcule las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones a 25°C a partir de los datos de potencial estándar:

(a) $Sn(s) + CuSO_4(aq) \rightleftharpoons Cu(s) + SnSO_4(aq)$

(b) $Cu^{2+}(aq) + Cu(s) \rightleftharpoons 2\,Cu^+(aq)$

7.18(a) La fuerza electromotriz de la pila $Ag|AgI(s)|AgI(aq)|Ag$ es +0,9509 V a 25°C. Calcule (a) el producto de solubilidad de AgI y (b) su solubilidad.

7.18(b) La fuerza electromotriz de la pila $Bi|Bi_2S_3(s)|Bi_2S_3(aq)|Bi$ es −0,96 V a 25°C. Calcule (a) el producto de solubilidad de Bi_2S_3 y (b) su solubilidad.

Problemas*

Problemas numéricos

7.1 La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,IBr(g)$ es 0,164 a 25°C. (a) Calcule $\Delta_r G^\circ$ para esta reacción. (b) Se introduce bromo gaseoso en un recipiente que contiene un exceso de yodo sólido. La presión y temperatura se mantienen a 0,164 atm y 25°C, respectivamente. Halle la presión parcial de IBr(g) en el equilibrio. Asuma que todo el bromo está en estado líquido y que la presión de vapor del yodo es despreciable. (c) En realidad, la presión de vapor del iodo sólido a 25°C se puede medir. En este caso, ¿cómo se modificaría el cálculo?

7.2 Considere la disociación del metano, $CH_4(g)$ en los elementos $H_2(g)$ y C(s, grafito). (a) Dados $\Delta_f H^\circ(CH_4, g) = -74{,}85$ kJ mol^{-1} y $\Delta_f S^\circ(CH_4, g) = -80{,}67$ J K^{-1} mol^{-1} a 298 K, calcule el valor de la constante de equilibrio a 298 K. (b) Calcule K a 50°C, asumiendo que $\Delta_f H^\circ$ es independiente de la temperatura. (c) Calcule el grado de disociación, α_e, del metano a 25°C y presión total de 0,010 bar. (d) Sin hacer cálculos numéricos, explique cómo se modificaría el grado de disociación de esta reacción al variar la presión y la temperatura.

7.3 La presión de H_2 sobre U(s) y $UH_3(s)$ en equilibrio entre 450 K y 715 K se puede expresar como $\ln(p/Pa) = A + B/T + C\ln(T/K)$, con $A = 69{,}32$, $B = -1{,}464 \times 10^4$ K y $C = -5{,}65$. Halle una expresión para la entalpía de formación estándar de $UH_3(s)$ y calcule $\Delta_r C_p^\circ$ a partir de ella.

7.4 A temperaturas elevadas, el grado de disociación, α_e, de $CO_2(g)$ en CO(g) y $O_2(g)$ varía con la temperatura de la siguiente manera:

T/K	1 395	1 443	1 498
$\alpha_e/10^{-4}$	1,44	2,50	4,71

Calcule K, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$, asumiendo que $\Delta_r H^\circ$ se mantiene constante para esas temperaturas. Realice las aproximaciones que se justifiquen.

7.5 La entalpía de reacción estándar de la descomposición de $CaCl_2{\cdot}NH_3(s)$ en $CaCl_2(s)$ y $NH_3(g)$ es casi constante a +78 kJ mol^{-1} entre 350 K y 470 K. La presión en equilibrio de NH_3 en presencia de $CaCl_2{\cdot}NH_3$ es 1,71 kPa a 400 K. Encuentre una expresión para la relación entre la temperatura y $\Delta_r G^\circ$ en el mismo rango.

7.6 Calcule la constante de equilibrio de la reacción $CO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2CO(g)$ sabiendo que para la formación de formaldehído líquido, $\Delta_r G^\circ = +28{,}95$ kJ mol^{-1} a 298 K y la presión de vapor de formaldehído a esa temperatura es de 1 500 Torr.

7.7 Se deja evaporar ácido acético en un recipiente de 21,45 cm^3 a 437 K y a una presión externa de 101,9 kPa. Luego se sella el recipiente. La masa de ácido acético en el recipiente sellado es de 0,0519 g. Se repite el experimento en el mismo recipiente pero a 471 K y se encuentra una cantidad de 0,0380 g de ácido acético. Calcule la constante de equilibrio de la dimerización del ácido en el vapor y la entalpía de vaporización.

7.8 Se llena un recipiente sellado con 0,300 moles de $H_2(g)$, 0,400 mol de I_2 (g) y 0,200 mol de HI(g) a 870 K y una presión total de 1,00 bar. Calcule las cantidades de los componentes de la mezcla en el equilibrio sabiendo que $K = 870$ para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$.

7.9 Se puede controlar la disociación del I_2 midiendo la presión total. A continuación se dan tres grupos de resultados:

T/K	973	1 073	1 173
$100p$/atm	6,244	7,500	9,181
$10^4 n_I$	2,4709	2,4555	2,4366

donde n_I es la cantidad de átomos de I por mol de moléculas de I_2 en la mezcla, que ocupan 342,68 cm^3. Calcule las constantes de equilibrio de disociación y la entalpía estándar de disociación a la temperatura media.

7.10‡ Thorn y col., realizaron un estudio de $Cl_2O(g)$ por ionización fotoelectrónica (R.P.Thorn, L.J. Stief, S.-C. Kuo y R. B. Klemm, *J, Phys. Chem*, **100**, 14178 (1996)). A partir de sus mediciones informaron $\Delta_f H^\circ(Cl_2O) = +77{,}2$ kJ mol^{-1}. Combinaron sus mediciones con los datos de la literatura sobre la reacción $Cl_2O(g) + H_2O(g) \rightarrow 2\,HOCl(g)$, para la cual $K = 8{,}2 \times 10^{-2}$ y $\Delta_r S^\circ = +16{,}38$ J K^{-1} mol^{-1}, y con datos termodinámicos del vapor de agua,

* Los problemas marcados con el símbolo ‡ fueron elaborados por Charles Trapp, Carmen Giunta y Marshall Cady.

Material protegido por derechos de autor

informaron el valor de $\Delta_f H^\circ$(HOCl). Calcule dicho valor. Todas las cantidades se refieren a 298 K.

7.11‡ En la década de 1980 se informaron valores de $\Delta_f H^\circ(SiH_2)$ de entre 243 y 289 kJ mol^{-1}. Por ejemplo, el menor valor es el que se cita en el artículo publicado por R. Walsh (*Acc. Chem. Res.* **14**, 246 (1981)); más adelante Walsh encontró el valor del extremo superior del intervalo (H.M. Frey, R. Walsh, e I.M. Watts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1189 (1986)). El valor más alto fue informado en S.-K. Shin y J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **90**, 1507 (1986). Si la entalpía estándar de formación es incierta en esta cantidad, ¿en qué factor es incierta la constante de equilibrio de formación de SiH_2 a partir de sus elementos a (a) 298 K, (b) 700 K?

7.12 Las pilas de combustible brindan energía eléctrica a las naves espaciales (como en el caso de las naves espaciales de la NASA) y son promisorias como fuente de energía para los automóviles. Se ha investigado el uso del hidrógeno y del monóxido de carbono en pilas de combustible, y su solubilidad en sales fundidas es de interés. Se estudió la solubilidad en una mezcla de $NaNO_3/KNO_3$ fundido (E. Desimoni y P.G. Zambonin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 2014 (1973)) y se obtuvieron los siguientes resultados:

$$\log s_{H_2} = -5{,}39 - \frac{980}{T/\mathrm{K}} \qquad \log s_{CO} = -5{,}98 - \frac{980}{T/\mathrm{K}}$$

en donde s es la solubilidad en mol cm^{-3} bar^{-1}. Calcule la entalpía molar estándar de solución de los dos gases a 570 K.

7.13 Sabiendo que $\Delta_r G^\circ = -212{,}7$ kJ mol^{-1} para la reacción de la pila de Daniell a 25°C, y $b(CuSO_4) = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol kg^{-1} y $b(ZnSO_4) = 3{,}0 \times 10^{-3}$ mol kg^{-1}, calcule (a) la fuerza iónica de las soluciones, (b) los coeficientes de actividad iónica promedio en los compartimientos, (c) el cociente de reacción, (d) el potencial estándar de la pila, y (e) el potencial de la pila. (Considere $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$ en los respectivos compartimentos.)

7.14 Una pila de combustible desarrolla un potencial eléctrico a partir de la reacción química entre reactivos de una fuente externa. ¿Cuál es la fuerza electromotriz de la pila alimentada por (a) hidrógeno y oxígeno, (b) la combustión de butano a 1,0 bar y 298 K?

7.15 Si bien el electrodo de hidrógeno sería conceptualmente el electrodo más simple y la base de nuestro estado de referencia de potencial eléctrico en sistemas electroquímicos, es complicado de utilizar. Por lo tanto, se han diseñado algunos sustitutos. Una de estas alternativas es el electrodo de quinhidrona (quinhidrona, $Q \cdot QH_2$ es un complejo de quinona, $C_6H_4O_2 = Q$, e hidroquinona, $C_6H_4O_2H_2 = QH_2$). La semirreacción del electrodo es Q(aq) + 2 H$^+$(aq) + 2 e$^-$ → QH_2(aq), E° = + 0,6994 V. Si se prepara la pila Hg|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq)|$Q \cdot QH_2$|Au, y se mide un potencial de pila de +0,190 V, ¿cuál será el pH de la solución de HCl? Asuma que se aplica la ley límite de Debye-Hückel.

7.16 Considere la siguiente pila, Zn(s)|$ZnCl_2$ (0,0050 mol kg^{-1})|Hg_2Cl_2(s) Hg(l), para la cual la reacción de pila es $Hg_2Cl_2(s) + Zn(s) \rightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq) + Zn^{2+}(aq)$. Sabiendo que $E^\circ(Zn^{2+}, Zn) = -0{,}7628$ V, $E^\circ(Hg_2Cl_2, Hg) = +0{,}2676$ V y que la fuerza electromotriz es +1,2272 V, (a) escriba la ecuación de Nernst de la pila. Determine (b) la fuerza electromotriz estándar, (c) $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ y K de la reacción de pila, (d) la actividad iónica promedio y el coeficiente de actividad de $ZnCl_2$ a partir del potencial de la pila medido y (e) el coeficiente de actividad iónica promedio de $ZnCl_2$ a partir de la ley límite de Debye-Hückel. (f) Sabiendo que $(\delta E/\delta T)_p = -4{,}52 \times 10^{-4}$ VK^{-1}, calcule ΔS y ΔH.

7.17 Se mide la fuerza electromotriz de la pila Pt|H_2(g, p°)|HCl(aq,b)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)con gran precisión (G. J. Hills y D. J. G. Ives, *J. Chem. Soc.*, 311 (1951)) y se obtienen los siguientes resultados a 25°C:

b/(mmol kg^{-1})	1,6077	3,0769	5,0403	7,6938	10,9474
E/V	0,60080	0,56825	0,54366	0,52267	0,50532

Determine la fuerza electromotriz estándar de la pila y el coeficiente de actividad promedio de HCl a estas molalidades. (Ajuste los datos a una línea recta por el método de cuadrados mínimos.)

7.18 Se informó la medición cuidadosa de la fuerza electromotriz de la pila Pt|H_2(g, p°)|NaOH(aq, 0,0100 mol kg^{-1}), NaCl(aq, 0,01125 mol kg^{-1})|AgCl(s)|Ag (C.P. Bezboruah, M.F.G.F.C. Camoes, A.K. Covington, y J.V. Dobson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **69**, 949 (1973)). Algunos de los datos obtenidos son

θ/°C	20,0	25,0	30,0
E/V	1,04774	1,04864	1,04942

Calcule pK_w a estas temperaturas y la entalpía y entropía estándares de autoprotólisis del agua a 25,0°C.

7.19 Se midió la fuerza electromotriz de pilas del tipo Ag|AgX(s)MX(b_1)|M_xHg|MX(b_2)|AgX(s)|Ag, en donde M_xHg indica una amalgama y el electrolito es un haluro de metal alcalino disuelto en etilenglicol (U. Sen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **69**, 2006 (1973)) y algunos de los valores para LiCl se dan en el cuadro que sigue. Estime el coeficiente de actividad a la concentración marcada con * y utilice luego este valor para calcular los coeficientes de actividad a partir del potencial de pila medido en las demás concentraciones. Base su respuesta en la siguiente versión de la ley de Debye-Hückel extendida:

$$\log \gamma = -\frac{AI^{1/2}}{1 - BI^{1/2}} + kI$$

con $A = 1{,}461$, $B = 1{,}70$, $k = 0{,}20$ e $I = b/b^\circ$. Para $b_2 = 0{,}09141$ mol kg^{-1}:

b_1/(mol kg^{-1})	0,0555	0,09141*	0,1652	0,2171	1,040	1,350
E/V	−0,0220	0,0000	0,0263	0,0379	0,1156	0,1336

7.20 Se midió el potencial estándar del par AgCl/Ag, Cl^- muy cuidadosamente en un intervalo de temperaturas (R.G. Bates y V.E. Bowers, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **53**, 283 (1954)) y se encontró que los resultados se ajustan a la expresión

$$E^\circ/\mathrm{V} = 0{,}23659 - 4{,}8564 \times 10^{-4}(\theta/°\mathrm{C}) - 3{,}4205 \times 10^{-6}(\theta/°\mathrm{C})^2 + 5{,}869 \times 10^{-9}(\theta/°\mathrm{C})^3$$

Calcule la energía de Gibbs estándar y la entalpía de formación de Cl^-(aq) y su entropía a 298 K.

7.21‡ (a) Escriba una relación general de $(\partial E/\partial p)_{T,\pi}$ para pilas electroquímicas que utilizan reactivos en cualquier estado de la materia. (b) E. Cohen y K. Piepenbroek (*Z. Physik. Chem.* **167A**, 365 (1933)) calcularon el cambio de volumen para la reacción TlCl(s) + CNS^-(aq) → TlCNS(s) + Cl^-(aq) a 30°C a partir de datos de densidad y obtuvieron $\Delta_r V = -2{,}666 \pm 0{,}080$ cm^3 mol^{-1}. Midieron también la fuerza electromotriz de la pila Tl(Hg)|TlCNS(s)|KCNS⁞KCl|TlCl|Tl(Hg) a presiones menores de 1 500 atm. En el siguiente cuadro se indican los resultados obtenidos:

p/atm	1,00	250	500	750	1000	1250	1500
E/mV	8,56	9,27	9,98	10,69	11,39	12,11	12,82

A partir de esta información, obtenga $(\partial E/\partial p)_{T,\pi}$ a 30°C y compare con el valor obtenido a partir de $\Delta_r V$. (c) Ajuste los datos a un polinomio para E en función de p. ¿Cuán constante es $(\partial E/\partial p)_{T,\pi}$? (d) A partir del polinomio, estime la compresibilidad isotérmica efectiva para la pila completa.

7.22‡ En el siguiente cuadro se resume la fuerza electromotriz observada para la pila Pd|H_2(g, 1 bar)|BH(aq, b), B(aq, b)|AgCl(s)|Ag. Cada medición se realiza a concentraciones equimolares de cloruro de 2-aminopiridina (BH) y 2-aminopiridina (B). Los datos son a 25°C y $E^\circ = 0{,}22251$ V. Utilice los datos para determinar pK_a para el ácido a 25°C y el coeficiente de actividad promedio ($\gamma_\pm$) de BH en función de la molalidad (b) y de la fuerza iónica (I). Utilice la ecuación de Debye-Hückel extendida para el coeficiente de actividad promedio en la forma

$$-\log \gamma_\pm = \frac{AI^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} - kb$$

Material protegido por derechos de autor

en donde $A = 0{,}5091$ y B y k son parámetros que dependen de los iones. Dibuje un gráfico del coeficiente de actividad promedio con $b = 0{,}04$ mol kg^{-1} y $0 \leq I \leq 0{,}1$.

b/(mol kg^{-1})	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
E(25°C)/V	0,74452	0,72853	0,71928	0,71314	0,70809
b/(mol kg^{-1})	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
E(25°C)/V	0,70380	0,70059	0,69790	0,69571	0,69338

Sugerencia: utilice un programa matemático o una hoja de cálculo.

7.23 Los elementos superpesados son hoy de gran interés, en especial porque han comenzado a surgir signos de estabilidad en el elemento 114, recientemente elaborado. Poco antes de que se creyera (equivocadamente) que se había descubierto el primer elemento superpesado, se hizo un intento para predecir las propiedades químicas del ununpentium (Uup, elemento 115, O.L.Keller, C.W. Nestor, y B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **78**, 1945 (1974)). En una parte de la publicación se estimó la entalpía y entropía estándar de la reacción $\mathrm{Uup^+(aq) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow Uup(s) + H^+(aq)}$ a partir de los siguientes datos: $\Delta_{sub}H^\circ(\mathrm{Uup}) = +1{,}5$ eV, $I(\mathrm{Uup}) = 5{,}52$ eV, $\Delta_{hid}H^\circ(\mathrm{Uup^+, aq}) = -3{,}22$ eV, $S^\circ(\mathrm{Uup^+, aq}) = +1{,}34$ meV K^{-1}, $S^\circ(\mathrm{Uup, s}) = 0{,}69$ meV K^{-1}. Estime el potencial estándar esperado del par $\mathrm{Uup^+/Uup}$.

7.24 El fluoruro de sodio se agrega de rutina al agua potable pues se sabe que el ión fluoruro previene la caries dental. Un electrodo selectivo de flúor utilizado para el análisis de muestras de agua está formado por un vidrio de LaF_3 dopado con Eu^{2+}, indicado como Eu^{2+}:LaF_3, que constituye una barrera semipermeable entre la solución de prueba y la solución que está dentro del electrodo (solución de llenado), que contiene 0,1 mol kg^{-1} NaF(aq) y 0,1 mol kg^{-1} NACl(aq). Se conecta un electrodo de plata-cloruro de plata inmerso en la solución de llenado a un potenciómetro y se mide la fuerza electromotriz de la pila en función de un electrodo de referencia adecuado. La semipila para un electrodo selectivo de flúor se representa como

$$\mathrm{Ag(s)\,|\,AgCl(s)\,|\,NaCl(aq}, b_1), \mathrm{NaF\ (aq}, b_1)\,|\,\mathrm{Eu^{2+}{:}LaF_3(s)\,|\,F^-(aq}, b_2)$$

donde b_1 y b_2 son las molalidades del ión flúor en las soluciones de llenado y de prueba, respectivamente. (a) Escriba una expresión para la fuerza electromotriz de esta semipila. (b) El electrodo selectivo al flúor descrito no es sensible a HF(aq). El ión hidróxido es la única especie que interfiere con $k_{F^-,OH^-} = 0{,}1$. Utilice esta información y el hecho de que K_a de HF es $3{,}5 \times 10^{-4}$ a 298 K para especificar un intervalo de valores de pH en el cual el electrodo responde en forma precisa a la actividad de F^- en la solución de prueba a 298 K.

Problemas teóricos

7.25 Exprese la constante de equilibrio de una reacción en fase gaseosa $\mathrm{A + 3\,B \rightleftharpoons 2\,C}$ en términos del valor de equilibrio del avance de la reacción, ξ, sabiendo que al comienzo A y B están presentes en proporciones estequiométricas. Encuentre una expresión para ξ en función de la presión total, p, de la mezcla de reacción y dibuje el gráfico de la expresión obtenida.

7.26 Halle una expresión para la energía de Gibbs estándar de reacción a temperatura T' en términos de su valor a otra temperatura T y de los coeficientes a, b y c en la expresión de la capacidad calórica molar enumerada en el Cuadro 2.2. Evalúe la energía de Gibbs estándar de formación de $H_2O(l)$ a 372 K a partir de su valor a 298 K.

7.27 Demuestre que si la fuerza iónica de una solución de la sal MX ligeramente soluble y la sal NX muy soluble depende de la concentración C de esta última, y es válida la ley límite de Debye-Hückel, la solubilidad S' en la solución de mezcla está dada por

$$S' = \frac{K_s e^{4.606AC^{1/2}}}{C}$$

para K_s pequeño (en un sentido a especificar).

Aplicaciones a la biología, la ciencia ambiental y la ingeniería química

7.28 La hidrólisis de ATP es exergónica a pH = 7,0 y 310 K. Investigaremos aquí la base molecular de esta observación. (a) Se cree que esto se debe en parte al hecho de que las entropías estándar de hidrólisis de polifosfatos son positivas. ¿Por qué la hidrólisis de un grupo trifosfato en un grupo difosfato y fosfato se acompaña de un aumento de entropía? (b) En las mismas condiciones, la energía de Gibbs de la hidrólisis de H_4ATP y $MgATP^{2-}$, un complejo entre el ión Mg^{2+} y ATP^{4-}, es menos negativa que la energía de Gibbs de hidrólisis de ATP^{4-}. Esta observación se utilizó para apoyar la hipótesis de que la repulsión electrostática entre grupos fosfato adyacentes hace que la hidrólisis de ATP sea exergónica. Dé una explicación racional a la hipótesis y explique cómo las pruebas experimentales la apoyan. ¿Estos efectos electrostáticos contribuyen a los términos $\Delta_r H$ o $\Delta_r S$ que determinan la exergonicidad de la reacción? *Sugerencia:* en el complejo $MgATP^{2-}$, el ión Mg^{2+} y el anión ATP^{4-} forman dos uniones: una que tiene un oxígeno con carga negativa que pertenece al grupo fosfato terminal del ATP^{4-} y otra que tiene un oxígeno con carga negativa que pertenece al grupo fosfato adyacente al grupo fosfato terminal del ATP^{4-}.

7.29 Para tener una idea del efecto de las condiciones celulares sobre la capacidad del ATP de impulsar procesos bioquímicos, compare la energía de Gibbs estándar de la hidrólisis de ATP a ADP con la energía de Gibbs de reacción en un ambiente a 37°C con pH = 7,0 y concentraciones de ATP, ADP, y P_i^- de 1,0 µmol dm^{-3}.

7.30 En condiciones bioquímicas estándar, la respiración aerobia produce aproximadamente 38 moléculas de ATP por molécula de glucosa que se oxida por completo. (a) ¿Cuál es el porcentaje de eficiencia de la respiración aerobia en condiciones bioquímicas estándar? (b) En una célula viva es más probable observar las siguientes situaciones: $p_{CO_2} = 5{,}3 \times 10^{-2}$ atm, $p_{O_2} = 0{,}132$ atm, [glucosa] $= 5{,}6 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}, [ATP] = [ADP] = [P_i] $= 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}, pH = 7,4, $T = 310$ K. Asuma que se pueden reemplazar las actividades por valores numéricos de concentraciones molares y calcule la eficiencia de la respiración aerobia bajo estas condiciones fisiológicas. (c) Un motor diesel típico funciona entre $T_c = 873$ K y $T_h = 1923$ K con una eficiencia aproximada del 75 por ciento del límite teórico de $(1 - T_c/T_h)$ (véase Sección 3.2). Compare la eficiencia de un motor diesel típico con la respiración aerobia en condiciones fisiológicas típicas (véase parte b). ¿Por qué la conversión de energía biológica es más o menos eficiente que la conversión de energía en un motor diesel?

7.31 En las bacterias anaerobias, la fuente de carbono puede ser otra molécula distinta de la glucosa y el aceptor final de electrones otra molécula distinta de O_2. ¿Podría evolucionar una bacteria para utilizar el par etanol/nitrato en lugar de glucosa/O_2 como fuente de energía metabólica?

7.32 Si el potencial eléctrico de la mitocondria entre la matriz y el espacio intermembranas fuera de 70 mV, como en otras membranas, ¿cuánto ATP se podría sintetizar a partir del transporte de 4 moles de H^+, suponiendo que la diferencia de pH sigue siendo la misma?

7.33 Los potenciales estándar de las proteínas no se miden por los métodos descritos en este capítulo pues las proteínas pierden su estructura y su función nativa; cuando reaccionan sobre la superficie de los electrodos. Un método alternativo es dejar que la proteína oxidada reaccione con un dador de electrones apropiado en solución. El potencial estándar de la proteína se determina a partir de la ecuación de Nernst, de las concentraciones en equilibrio de todas las especies en solución y del potencial estándar conocido del dador de electrones. Ilustraremos este método con la proteína citocromo *c*. La reacción de un electrón entre citocromo *c*, cyt, y 2,6-dicloroindofenol, D, se puede estudiar por espectrofotometría pues cada una de las cuatro especies en solución tiene distinto espectro de color o de absorción. Escribimos la reacción como $\mathrm{cyt_{ox} + D_{red} \rightleftharpoons cyt_{red} + D_{ox}}$, en donde "ox" y "red" se refieren a estados de oxidación y reducción, respectivamente. (a) Considere que E°_{cyt} y

Material protegido por derechos de autor

E°_D son los potenciales estándar de citocromo *c* y D respectivamente. Demuestre que, en el equilibrio ("eq"), el gráfico de $\ln([D_{ox}]_{eq}/[D_{red}]_{eq})$ en función de $\ln([cyt_{ox}]_{eq}/[cyt_{red}]_{eq})$ es lineal con una pendiente de 1 y ordenada al origen $F(E^\circ_{cyt} - E^\circ_D)/RT$, en donde las actividades en equilibrio se reemplazan por valores numéricos de concentraciones molares en equilibrio. (b) Se obtuvieron los siguientes datos para la reacción entre citocromo *c* oxidado y D reducido en un búfer con un pH de 6,5 a 298 K. Las relaciones $[D_{ox}]_{eq}/[D_{red}]_{eq}$ y $[cit_{ox}]_{eq}/[cit_{red}]_{eq}$ se ajustaron por titulación de una solución de citocromo *c* oxidado y D reducido con una solución de ascorbato de sodio, que es un fuerte reductor. A partir de los datos y del potencial estándar de D de 0,237 V, determine el potencial estándar de citocromo *c* a un pH de 6,5 y 298 K.

$[D_{ox}]_{eq}/[D_{red}]_{eq}$	0,00279	0,00843	0,0257	0,0497	0,0748	0,238	0,534
$[cyt_{ox}]_{eq}/[cyt_{red}]_{eq}$	0,0106	0,0230	0,0894	0,197	0,335	0,809	1,39

7.34‡ Se cree que la dimerización del ClO en la estratósfera del invierno antártico cumple un importante papel en la grave disminución del ozono estacional de esa región. Las siguientes constantes de equilibrio se basan en mediciones realizadas por R.A. Cox y C.A. Hayman (*Nature* **332**, 796 (1988)) sobre la reacción $2ClO\,(g) \rightarrow (ClO)_2\,(g)$.

T/K	233	248	258	268	273	280
K	$4,13 \times 10^8$	$5,00 \times 10^7$	$1,45 \times 10^7$	$5,37 \times 10^6$	$3,20 \times 10^6$	$9,62 \times 10^5$
T/K	288	295	303			
K	$4,28 \times 10^5$	$1,67 \times 10^5$	$7,02 \times 10^4$			

(a) Encuentre los valores de $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ para esta reacción. (b) Determine la entalpía de formación estándar y la entropía molar estándar de $(ClO)_2$ sabiendo que $\Delta_f H^\circ(ClO) = +101,8$ kJ mol^{-1} y $S^\circ_m(ClO) = 226,6$ J K^{-1} mol^{-1} (*CRC Handbook 2004*).

7.35‡ Los hidratos de ácido nítrico han recibido gran atención como posibles catalizadores de reacciones heterogéneas que producen el agujero de ozono antártico. Worsnop y cols. investigaron la estabilidad termodinámica de estos hidratos en las condiciones típicas de la estratósfera en el invierno polar (D.R. Worsnop, L.E. Fox, M.S. Zahniser, y S.C. Wofsy, *Science* **259**, 71 (1993)). A partir de sus datos, se pueden calcular las energías de Gibbs estándar de reacción para las siguientes reacciones a 190 K:

(i) $H_2O\,(g) \rightarrow H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_r G^\circ = -23,6$ kJ mol^{-1}

(ii) $H_2O\,(g) + HNO_3\,(g) \rightarrow HNO_3{\cdot}H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_r G^\circ = -57,2$ kJ mol^{-1}

(iii) $2\,H_2O\,(g) + HNO_3\,(g) \rightarrow HNO_3{\cdot}2H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_r G^\circ = -85,6$ kJ mol^{-1}

(iv) $3\,H_2O\,(g) + HNO_3\,(g) \rightarrow HNO_3{\cdot}3H_2O\,(s)$ $\quad \Delta_r G^\circ = -112,8$ kJ mol^{-1}

¿Qué sólido es termodinámicamente más estable a 190 K si $p_{H_2O} = 1,3 \times 10^{-7}$ bar y $p_{HNO_3} = 4,1 \times 10^{-10}$ bar? *Sugerencia:* intente determinar $\Delta_r G$ para cada reacción bajo las condiciones prevalentes; si se forma más de un sólido en forma espontánea, examine $\Delta_r G$ para la conversión de un sólido en otro.

7.36‡ Suponga que un catalizador de hierro en una planta industrial en particular produce amoníaco de la manera más costo-efectiva a 450°C a una presión tal que $\Delta_r G$ para la reacción $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ es igual a -500 J mol^{-1}. (a) ¿Cuál es la presión necesaria? (b) Suponga que se desarrolla un nuevo catalizador con mejor relación costo-efectividad a 400°C para una presión que da el mismo valor de $\Delta_r G$. ¿Qué presión se necesita para utilizar el nuevo catalizador? ¿Cuáles son las ventajas del nuevo catalizador? Asuma que (i) todos los gases son ideales o que (ii) todos los gases son gases de van der Waals. Se deben utilizar isotermas de $\Delta_r G(T, p)$ en el intervalo presiones de 100 a 400 atm para hallar la respuesta. (c) ¿Las isotermas representadas confirman el principio de Le Chatelier acerca de la respuesta de los cambios del equilibrio a la temperatura y a la presión?

Copyrighted material

Respuestas a los ejercicios a)

Capítulo 1

1.1 (a) 24 atm; (b) 22 atm.

1.2 (a) 3,42 bar; (b) 3,38 atm.

1.3 30 lb pulg^{-2}.

1.4 $4,20 \times 10^{-2}$ atm.

1.5 0,50 m^3.

1.6 104 kPa.

1.7 8,3147 J K^{-1} mol^{-1}.

1.8 256 g mol^{-1}, S_8.

1.9 6,2 kg.

1.10 (a) $x_{N_2} = 0,758\,3$, $x_{O_2} = 0,241\,7$, $p_{N_2} = 0,748$ bar, $p_{O_2} = 0,239$ bar.
(b) $x_{N_2} = 0,779\,8$, $x_{O_2} = 0,210\,2$, $p_{N_2} = 0,770$ bar, $p_{O_2} = 0,207$ bar, $p_{Ar} = 0,009\,87$ bar.

1.11 169 g mol^{-1}.

1.12 −272°C.

1.13 (a) (i) $p = 1,0$ atm, (ii) $p = 8,2 \times 10^2$ atm;
(b) (i) $p = 1,0$ atm, (ii) $p = 1,7 \times 10^3$ atm.

1.14 $a = 7,61 \times 10^{-2}$ kg m^5 s^{-2} mol^{-2}, $b = 2,26 \times 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}.

1.15 (a) $Z = 0,88$, (b) $V_m = 1,2$ dm^3 mol^{-1}.

1.16 140 atm.

1.17 (a) 50,7 atm; (b) 35,2 atm, $Z = 0,695$.

1.18 (a) $x(H_2) = 0,67$, $x(N_2) = 0,33$;
(b) $p(H_2) = 2,0$ atm, $p(N_2) = 1,0$ atm;
(c) $p = 3,0$ atm.

1.19 $b = 32,9$ cm^3 mol^{-1}, $a = 1,33$ dm^6 atm mol^{-2}, $r_{mol} = 0,24$ nm.

1.20 (a) $1,41 \times 10^3$ K; (b) 0,59 nm.

1.21 (a) $T = 3,64 \times 10^3$ K, $p = 8,7$ atm;
(b) $T = 2,60 \times 10^3$ K, $p = 4,5$ atm;
(c) $T = 46,7$ K, $p = 0,18$ atm.

1.22 $b = 0,46 \times 10^{-4}$ m^3 mol^{-1}, $Z = 0,66$.

Capítulo 2

2.1 en la Tierra, $2,6 \times 10^3$ J, en la Luna, $4,2 \times 10^2$ J.

2.2 $-1,0 \times 10^2$ J.

2.3 (a) $\Delta U = \Delta H = 0$, $w = -1,57$ kJ, $q = +1,57$ kJ;
(b) $\Delta U = \Delta H = 0$, $w = -1,13$ kJ, $q = +1,13$ kJ;
(c) $\Delta U = \Delta H = 0$, $w = 0$, $q = 0$.

2.4 $p_2 = 1,33$ atm, $\Delta U = +1,25$ kJ, $w = 0$, $q = +1,25$ kJ.

2.5 (a) −88 J; (b) −167 J.

2.6 $\Delta H = -40,656$ kJ, $q = -40,656$ kJ, $w = +3,10$ kJ, $\Delta U = -37,55$ kJ.

2.7 −1,5 kJ.

2.8 (a) $q = \Delta H = +28,3$ kJ, $w = -1,45$ kJ, $\Delta U = +26,8$ kJ;
(b) $\Delta H = +28,3$ kJ, $\Delta U = +26,8$ kJ, $w = 0$, $q = +26,8$ kJ.

2.9 131 K.

2.10 −194 J.

2.11 22 kPa.

2.12 $C_{p,m} = 30$ J K^{-1} mol^{-1}, $C_{V,m} = 22$ J K^{-1} mol^{-1}.

2.13 $q_p = +2,2$ kJ, $\Delta H = +2,2$ kJ, $\Delta U = +1,6$ kJ.

2.14 $q = 0$, $w = -3,2$ kJ, $\Delta U = -3,2$ kJ, $\Delta T = -38$ K, $\Delta H = -4,5$ kJ.

2.15 $V_f = 0,0113$ m^3, $T_f = 344$ K, $w = 7,1 \times 10^2$ J.

2.16 $q = 13,0$ kJ, $w = -1,0$ kJ, $\Delta U = 12,0$ kJ.

2.17 −4 564,7 kJ mol^{-1}

2.18 $\Delta_f H[(CH_2)_3,g] = +53$ kJ mol^{-1}, $\Delta_c H = -33$ kJ mol^{-1}.

2.19 $\Delta_c U^\circ = -5\,152$ kJ mol^{-1}, $C = 1,58$ kJ K^{-1}, $\Delta T = +0,205$ K.

2.20 65,49 kJ mol^{-1}.

2.21 −383 kJ mol^{-1}.

2.22 (a) $\Delta_r H^\circ = -114,40$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r U = -111,92$ kJ mol^{-1};
(b) $\Delta_f H^\circ(HCl,g) = -92,31$ kJ mol^{-1}, $\Delta_f H^\circ(H_2O,g) = -241,82$ kJ mol^{-1}.

2.23 −1 368 kJ mol^{-1}.

2.24 (a) −392,1 kJ mol^{-1}; (b) −946,6 kJ mol^{-1}.

2.25 −56,98 kJ mol^{-1}.

2.26 (a) $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = +131,29$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r U^\circ(298\text{ K}) = +128,81$ kJ mol^{-1}.
(b) $\Delta_r H^\circ(378\text{ K}) = +132,56$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r U^\circ(378\text{ K}) = +129,42$ kJ mol^{-1}.

2.27 −218,66 kJ mol^{-1}.

2.28 −1 892 kJ mol^{-1}.

2.29 0,71 K atm^{-1}.

2.30 $\Delta U_m = +131$ J mol^{-1}, $q = +8,05 \times 10^3$ J mol^{-1}, $w = -7,92 \times 10^3$ J mol^{-1}.

2.31 $1,31 \times 10^{-3}$ K^{-1}.

2.32 $1,1 \times 10^5$ atm.

2.33 −7,2 J atm^{-1} mol^{-1}, q (proporcionado) = +8,1 kJ.

Capítulo 3

3.1 (a) 92 J K^{-1}, (b) 67 J K^{-1}.

3.2 152,67 J K^{-1} mol^{-1}.

3.3 −22,1 J K^{-1}.

3.4 $\Delta S = q = 0$, $w = \Delta U = +4,1$ kJ, $\Delta H = +5,4$ kJ, $\Delta H_{tot} = 0$, $\Delta S_{tot} = +93,4$ J K^{-1}.

3.6 (a) 0; (b) −20 J; (c) −20 J; (d) −0,347 K; (e) +0,60 J K^{-1}.

3.7 (a) +87,8 J K^{-1} mol^{-1}; (b) −87,8 J K^{-1} mol^{-1}.

3.8 (a) −386,1 J K^{-1} mol^{-1}; (b) +92,6 J K^{-1} mol^{-1}; (c) −153,1 J K^{-1} mol^{-1}.

3.9 (a) −521,5 kJ mol^{-1}; (b) +25,8 kJ mol^{-1}; (c) −178,7 kJ mol^{-1}.

3.10 (a) −522,1 kJ mol^{-1}; (b) +25,78 kJ mol^{-1}; (c) −178,6 kJ mol^{-1}.

3.11 −93,05 kJ mol^{-1}.

3.12 −50 kJ mol^{-1}.

3.13 (a) $\Delta S(gas) = +2,9$ J K^{-1}, $\Delta S(entorno) = -2,9$ J K^{-1}, $\Delta S(total) = 0$;
(b) $\Delta S(gas) = +2,9$ J K^{-1}, $\Delta S(entorno) = 0$, $\Delta S(total) = +2,9$ J K^{-1}.
(c) $\Delta S(gas) = 0$, $\Delta S(entorno) = 0$, $\Delta S(total) = 0$.

3.14 817,90 kJ mol^{-1}.

3.15 (a) 0,11, (b) 0,38.

3.16 −3,8 J.

3.17 −36,5 J K^{-1}.

3.18 10 kJ.

3.19 +7,3 kJ mol^{-1}.

3.20 −0,55 kJ mol^{-1}.

3.21 +10 kJ.

3.22 +11 kJ mol^{-1}.

Capítulo 4

4.1 304 K = 31°C.

4.2 $\Delta_{fus} S = +45,23$ J K^{-1} mol^{-1}, $\Delta_{fus} H = 16$ kJ mol^{-1}.

4.3 +20,80 kJ mol^{-1}.

4.4 (a) +34,08 kJ mol^{-1}; (b) $T_b = 350,5$ K.

Copyrighted material

Respuestas a los ejercicios b)

Capítulo 1

1.1 (a) 10,5 bar, (b) 10,4 bar.

1.2 (a) 1,07 bar; (b) 803 Torr.

1.3 120 kPa.

1.4 $2{,}67 \times 10^3$ kg.

1.5 $1{,}5 \times 10^3$ Pa.

1.6 115 kPa.

1.7 $R = 0{,}082\,061\,5$ dm^3 atm K^{-1} mol^{-1}, $M = 31{,}998\,7$ g mol^{-1}.

1.8 P_4.

1.9 2,61 kg.

1.10 (a) 3,14 dm^3; (b) 28,2 kPa.

1.11 16,14 g mol^{-1}.

1.12 −270°C.

1.13 (a) (i) 1,0 atm, (ii) 270 atm.
(b) (i) 0,99 atm, (ii) 190 atm.

11.4 $a = 1{,}34 \times 10^{-1}$ kg m^5 s^{-2} mol^{-2}, $b = 4{,}35 \times 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}.

1.15 (a) $Z = 1{,}12$; (b) $V_m = 2{,}7$ dm^3 mol^{-1}.

1.16 (a) 0,124 dm^3 mol^{-1}; (b) 0,112 dm^3 mol^{-1}.

1.17 (a) 8,7 cm^3; (b) −0,15 dm^3 mol^{-1}.

1.18 (a) $x_{(N_2)} = 0{,}63$, $x_{(H_2)} = 0{,}37$;
(b) $p_{(N_2)} = 2{,}5$ atm, $p_{(H_2)} = 1{,}5$ atm;
(c) 4,0 atm.

1.19 $b = 0{,}049\,3$ dm^3 mol^{-1}, $r = 1{,}94 \times 10^{-10}$ m, $a = 3{,}16$ dm^6 atm mol^{-2}.

1.20 (a) 1259 K; (b) 0,129 nm.

1.21 (a) $p = 2{,}6$ atm, $T = 881$ K;
(b) $p = 2{,}2$ atm, $T = 718$ K;
(c) $p = 1{,}4$ atm, $T = 356$ K.

1.22 $b = 1{,}3 \times 10^{-4}$ m^3 mol^{-1}, $Z = 0{,}67$.

Capítulo 2

2.1 59 J.

2.2 −91 J.

2.3 (a) $\Delta U = \Delta H = 0$, $q = -w = 1{,}62 \times 10^3$ J;
(b) $\Delta U = \Delta H = 0$, $q = -w = 1{,}38 \times 10^3$ J;
(c) $\Delta U = \Delta H = 0$, $q = w = 0$.

2.4 $p_2 = 143$ kPa, $w = 0$, $q = 3{,}28 \times 10^3$ J, $\Delta U = 3{,}28 \times 10^3$ J.

2.5 (a) −19 J; (b) −52,8 J.

2.6 $\Delta H = q = -70{,}6$ kJ, $w = 5{,}60 \times 10^3$ J, $\Delta U = -65{,}0$ kJ.

2.7 −188 J.

2.8 (a) $\Delta H = q = 14{,}9 \times 10^3$ J, $w = -831$ J, $\Delta U = 14{,}1$ kJ.
(b) $\Delta H = 14{,}9$ kJ, $w = 0$, $\Delta U = q = 14{,}1$ kJ.

2.9 200 K.

2.10 −325 J.

2.11 8,5 Torr.

2.12 $C_{p,m} = 53$ J K^{-1} mol^{-1}, $C_{V,m} = 45$ J K^{-1} mol^{-1}.

2.13 $\Delta H = q = 2{,}0 \times 10^5$ J mol^{-1}, $\Delta U = 1{,}6 \times 10^5$ J mol^{-1}.

2.14 $q = 0$, $w = -3{,}5 \times 10^3$ J $= \Delta U$, $\Delta T = -24$ K, $\Delta H = -4{,}5 \times 10^3$ J.

2.15 $V_f = 0{,}0205$ m^3, $T_f = 279$ K, $w = -6{,}7 \times 10^2$ J.

2.16 $q = \Delta H = 24{,}0$ kJ, $w = -1{,}6$ kJ, $\Delta U = 22{,}4$ kJ.

2.17 −3 053,6 kJ mol^{-1}.

2.18 −1152 kJ mol^{-1}.

2.19 $C = 68{,}3$ J K^{-1}, $\Delta T = +64{,}1$ K.

2.20 +84,4 kJ mol^{-1}.

2.21 +1,9 kJ mol^{-1}.

2.22 (a) $\Delta_f H^\circ = -589{,}56$ kJ mol^{-1}, $\Delta_f U^\circ = -582{,}13$ kJ mol^{-1}.
(b) $\Delta_f H^\circ(\mathrm{HI}) = 26{,}48$ kJ mol^{-1}, $\Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O}) = -241{,}82$ kJ mol^{-1}.

2.23 −760,3 kJ mol^{-1}.

2.24 +52,5 kJ mol^{-1}.

2.25 −566,93 kJ mol^{-1}.

2.26 (a) $\Delta_r H^\circ(298\ \mathrm{K}) = -175$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r U^\circ(298\ \mathrm{K}) = -173$ kJ mol^{-1};
(b) $\Delta_r H^\circ(348\ \mathrm{K}) = -176$ mol^{-1}.

2.27 −65,49 kJ mol^{-1}.

2.28 −1 587 kJ mol^{-1}.

2.29 0,48 K atm^{-1}.

2.30 $\Delta U_m = +129$ J mol^{-1}, $q = +7{,}7465$ kJ mol^{-1}, $w = -7{,}62$ kJ mol^{-1}.

2.31 $1{,}27 \times 10^{-3}$ JK^{-1}.

2.32 $3{,}6 \times 10^2$ atm.

2.33 −41,2 J atm^{-1} mol^{-1}, q (proporcionado) $= 27{,}2 \times 10^3$ J.

Capítulo 3

3.1 (a) $1{,}8 \times 10^2$ J K^{-1}; (b) $1{,}5 \times 10^2$ J K^{-1}.

3.2 152,65 J K^{-1} mol^{-1}.

3.3 −7,3 J K^{-1}.

3.4 $\Delta S = q = 0$; $w = \Delta U = +2{,}75$ kJ, $\Delta H = +3{,}58$ kJ.

3.5 $\Delta H_{tot} = 0$, $\Delta S_{tot} = 24$ J K^{-1}.

3.6 (a) 0; (b) −230 J; (c) −230 J; (d) −5,3 K; (e) 3,2 J K^{-1}.

3.7 (a) +104,6 J K^{-1}; (b) −104,6 J K^{-1}.

3.8 (a) −21,0 J K^{-1} mol^{-1}; (b) +512,0 J K^{-1} mol^{-1}.

3.9 (a) −212,40 kJ mol^{-1}; (b) −5 798 kJ mol^{-1}.

3.10 (a) −212,55 kJ mol^{-1}; (b) −5 798 kJ mol^{-1}.

3.11 −86,2 kJ mol^{-1}.

3.12 −197 kJ mol^{-1}.

3.13 (a) $\Delta S(\mathrm{gas}) = +3{,}0$ J K^{-1}, $\Delta S(\mathrm{entorno}) = -3{,}0$ J K^{-1}, $\Delta S(\mathrm{total}) = 0$;
(b) $\Delta S(\mathrm{gas}) = +3{,}0$ J K^{-1}, $\Delta S(\mathrm{entorno}) = 0$; $\Delta S(\mathrm{total}) = +3{,}0$ J K^{-1};
(c) $\Delta S(\mathrm{gas}) = 0$, $\Delta S(\mathrm{entorno}) = 0$, $\Delta S(\mathrm{total}) = 0$.

3.14 2 108,11 kJ mol^{-1}.

3.15 (a) 0,500; (b) 0,50 kJ; (c) 0,5 kJ.

3.16 −2,0 J.

3.17 −42,8 J K^{-1}.

3.18 3,0 kJ.

3.19 2,71 kJ mol^{-1}.

3.20 −0,93 kJ mol^{-1}.

3.21 200 J.

3.22 +2,88 kJ mol^{-1}.

Capítulo 4

4.1 296 K = 23°C.

4.2 $\Delta_{fus}S = +5{,}5$ J K^{-1} mol^{-1}, $\Delta_{fus}H = +2{,}4$ kJ mol^{-1}.

4.3 25,25 kJ mol^{-1}.

4.4 (a) 31,11 kJ mol^{-1}; (b) 276,9 K.

Copyrighted material

Respuestas a los problemas

Capítulo 1

1.1 −233°N.

1.2 $p = \rho\dfrac{RT}{M}$, $M = 45{,}9\ \text{g mol}^{-1}$.

1.3 −272,95°C.

1.4 $M \approx 102\ \text{g mol}^{-1}$, CH_2FCF_3 o CHF_2CHF_2.

1.5 (a) $\Delta p = 0{,}024\ 5$ kPa; (b) $p = 9{,}14$ kPa; (c) $\Delta p = 0{,}024\ 5$ kPa.

1.6 $p = 1{,}66$ atm, $p(H_2) = 0$, $p(N_2) = 0{,}33$ atm, $p(NH_3) = 1{,}33$ atm.

1.7 (a) $V_m = 12{,}5\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$; (b) $V_m = 12{,}3\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$.

1.8 $Z = 0{,}927$, $V_m = 0{,}208\ \text{dm}^3$.

1.9 (a) $0{,}944\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$;
(b) $2{,}69\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$, $2{,}67\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$;
(c) $5{,}11\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$

1.11 (a) $0{,}135\ 3\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$; (b) 0,6957; (c) 0,72.

1.12 $T_c = 210$ K, $r = 0{,}28$ nm.

1.13 $b = 59{,}4\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$, $a = 5{,}649\ \text{dm}^6\ \text{atm mol}^{-2}$, $p = 21$ atm.

1.15 $B = b - \dfrac{a}{RT}$, $C = b^2$, $b = 34{,}6\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$, $a = 1{,}26\ \text{dm}^6\ \text{atm mol}^{-2}$.

1.17 $V_c = \dfrac{3C}{B}$, $T_c = \dfrac{B^2}{3RC}$, $p_c = \dfrac{B^3}{27C^2}$, $Z_c = \dfrac{1}{3}$

1.18 $B' = \dfrac{B}{RT}$, $C' = \dfrac{C - B^2}{R^2T^2}$.

1.19 $B' = 0{,}082\ \text{atm}^{-1}$, $B = 2{,}0\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$.

1.20 $\left(\dfrac{dV_m}{dT}\right)_p = \dfrac{RV_m + b}{2pV_m - RT}$.

1.21 No.

1.22 $\dfrac{10}{9} = 1{,}11$.

1.23 0,011.

1.24 (a) $B = -1{,}32 \times 10^{-2}\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$
(b) $B = -1{,}51 \times 10^{-2}\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$, $C = 1{,}07 \times 10^{-3}\ \text{dm}^6\ \text{mol}^{-2}$

1.25 $4{,}1 \times 10^8\ \text{dm}^3$.

1.26 latitud media, $n = 1{,}12 \times 10^{-3}$ mol

$\dfrac{n}{V} = 2{,}8 \times 10^{-9}\ \text{mol dm}^{-3}$

agujero de ozono, $n = 4{,}46 \times 10^{-4}$ mol

$\dfrac{n}{V} = 1{,}1 \times 10^{-9}\ \text{mol dm}^{-3}$

1.27 (a) 0,00; (b) −0,72.

1.28 (a) $4{,}62 \times 10^5$ mol; (b) $1{,}3 \times 10^2$ kg; (c) $1{,}2 \times 10^2$ kg.

1.30 (a) $\dfrac{n(CCl_3F)}{V} = 1{,}1 \times 10^{-11}\ \text{mol dm}^{-3}$

$\dfrac{n(CCl_2F_2)}{V} = 2{,}2 \times 10^{-11}\ \text{mol dm}^{-3}$

(b) $\dfrac{n(CCl_3F)}{V} = 8{,}0 \times 10^{-13}\ \text{mol dm}^{-3}$

$\dfrac{n(CCl_2F_2)}{V} = 1{,}6 \times 10^{-12}\ \text{mol dm}^{-3}$

Capítulo 2

2.1 $T_1 = 273\ \text{K} = T_3$, $T_2 = 546$ K
Paso $1 \rightarrow 2$: $w = -2{,}27 \times 10^3$ J
$\Delta U = +3{,}40 \times 10^3$ J
$q = +5{,}67 \times 10^3$ J
$\Delta H = +5{,}67 \times 10^3$ J
Paso $2 \rightarrow 3$: $w = 0$
$q_v = \Delta U = -3{,}40 \times 10^3$ J
$\Delta H = -5{,}67 \times 10^3$ J
Paso $3 \rightarrow 1$: $\Delta U = \Delta H = 0$
$-q = w = +1{,}57 \times 10^3$ J
Ciclo: $\Delta U = \Delta H = 0$
$q = -w = +0{,}70 \times 10^3$ J

2.2 $w = -8{,}9$ kJ.

2.3 $w = 0$, $\Delta U = +2{,}35$ kJ, $\Delta H = +3{,}03$ kJ.

2.4 $w = -25$ J, $q = +109$ J, $\Delta H = +97$ J.

2.5 (a) $w = 0$, $\Delta U = +6{,}19$ kJ, $q = +6{,}19$ kJ, $\Delta H = +8{,}67$ kJ;
(b) $q = 0$, $\Delta U = -6{,}19$ kJ, $\Delta H = -8{,}67$ kJ, $w = -6{,}19$ kJ;
(c) $\Delta U = \Delta H = 0$, $-q = w = +4{,}29$ kJ.

2.6 $w = -nRT\ln\left(\dfrac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right) - n^2a\left(\dfrac{1}{V_2} - \dfrac{1}{V_1}\right)$.

(a) $w_0 = -1{,}7$ kJ; (b) $w = -1{,}8$ kJ; (c) $w = -1{,}5$ kJ.

2.7 $-87{,}33\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.8 $\Delta_f H = -1\ 267\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.9 $\Delta_r H^\circ = +17{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ$(metaloceno, 583 K) $= +116{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.10 $k = -67{,}44$, $n = 0{,}9253$, $\Delta_c H = -6625{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$, 2,17 % de error.

2.11 (c) $n = 0{,}903$, $k = -73{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.12 $241\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.13 $\Delta_f H^\circ = 25\ 968\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(C_{60}) = 2\ 357\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.14 $-994{,}30\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.15 (a) $240\ \text{kJ mol}^{-1}$; (b) $228\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.16 (a) $-101{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$; (b) $-344{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$; (c) $44{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$.

2.17 $41{,}40\ \text{KJ mol}^{-1}$.

2.18 $-30{,}5\ \text{J mol}^{-1}$.

2.19 3,60 kJ.

2.21 (a) $dz = (2x - 2y + 2)dx + (4y - 2x - 4)dy$

(c) $dz = \left(y + \dfrac{1}{x}\right)dx + (x - 1)dy$

2.24 $C_p - C_V = nR$

2.25 (a) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial U}\right)_p = 1 + p\left(\dfrac{\partial V}{\partial U}\right)_p = 1 + \dfrac{p}{(\partial U/\partial V)_p}$

(b) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial U}\right)_p = 1 + \dfrac{p}{(\partial U/\partial V)_p} = 1 + p\left(\dfrac{\partial V}{\partial U}\right)_p$

2.26 (a) $dV = \left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$

$dp = \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$

Copyrighted material

11.16 (b) El ajuste lineal por cuadrados mínimos más adecuado es: $\Delta E/\text{eV} = 3{,}3534 + 1{,}3791 \times 10^{-4}\ \tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ($r^2 = 0{,}994$); (c) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 30\,937\ \text{cm}^{-1}$

11.24 (a) $E = -hc\mathcal{R}_H$; (b) $E = -\frac{8}{3\pi} \times hc\mathcal{R}_H$.

11.26 (a) $E = \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha + 2\beta$; (b) $\Delta H_2 = -413\ \text{kJ mol}^{-1}$; (c) $\beta = -849\ \text{kJ mol}^{-1} - 2\alpha$; $H_1^\ominus = -849\ \text{kJ mol}^{-1}$; $H_1 = 3(\alpha/2) - 212\ \text{kJ mol}^{-1}$; $H_f^\ominus = 3\alpha - 425\ \text{kJ mol}^{-1}$.

11.29 (a) relación lineal; (b) $E^\ominus = -0{,}122$ V; (c) $E^\ominus = -0{,}174$ V, la ubiquinona es mejor agente oxidante que la plastoquinona.

Capítulo 12

12.1 (a) D_{3d}; (b) silla: D_{3d}, bote: C_{2V}; (c) D_{2h}; (d) D_3; (d) D_{4d}; (i) Polar: C_6H_{12} Bote; (ii) Quiral: $[Co(en)_3]^{3+}$.

12.2

	E	C_2	σ_h	i
E	E	C_2	σ_h	i
C_2	C_2	E	i	σ_h
σ_h	σ_h	i	E	C_2
i	i	σ_h	C_2	E

La molécula *trans*-CHCl=CHCl pertenece a C_{2h}.

12.3 $C_2\sigma_h = i$.

12.6 representación 1: $D(\sigma_v) = D(\sigma_d) = +1$ o -1; representación 2: $D(\sigma_v) = -D(\sigma_d) = +1$ o -1.

12.7

	1	σ_x	σ_y	σ_z
1	1	σ_x	σ_y	σ_z
σ_x	σ_x	1	$i\sigma_z$	$-i\sigma_y$
σ_y	σ_y	$-i\sigma_z$	1	$i\sigma_x$
σ_z	σ_z	$i\sigma_y$	$-i\sigma_x$	1

Las matrices no forman un grupo pues los productos $i\sigma_x$, $i\sigma_y$, $i\sigma_z$ y sus negativos no están entre las cuatro matrices dadas.

12.8 $A_1 + T_2$, los orbitales s y p del átomo de C pueden formar orbitales moleculares, el conjunto T_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) puede contribuir a la formación de orbitales moleculares entre los orbitales H.

12.9 Los cinco orbitales d pueden contribuir al enlace. (b) Todos excepto $A_2(d_{xy})$ pueden participar en el enlace.

12.10 La operación de simetría más destacada es el eje S_4 a través del átomo central y nitrógenos aromáticos en ambos ligandos. Este eje es también C_2. El grupo es S_4.

12.11 (a) D_{2h}; (b) (i) Escalonado: C_{2h}; (ii) Eclipsado: C_{2V}.

12.12 (a) D_{2d}; (b) A_1; (c) C_{4V}; (d) A_1.

12.13 (a) C_{2V}, $f \rightarrow 2A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$;
(b) C_{3V}, $f \rightarrow +A_2 + 3E$;
(c) T_d, $f \rightarrow A_1 + T_1 + T_2$;
(d) O_h, $f \rightarrow A_{2U} + T_{1U} + T_{2U}$.
Ión lantánido (a) complejo tetraédrico: $f \rightarrow A_1 + T_1 + T_2$ en simetría T_d, y un orbital no degenerado y dos conjuntos de orbitales con degeneración triple, (b) complejo octaédrico: $f \rightarrow A_{2U} + T_{1U} + T_{2U}$, y el patrón de bifurcación es el mismo.

12.14 (a) Debe ser cero; (b) No debe ser cero; (c) Debe ser cero.

12.15 Representaciones irreducibles: $4A_1 + 2B_1 + 3B_2 + A_2$.

12.18 (a) No permitido; (b) La transición a T_1 estaría permitida pero la transición a G estaría prohibida.

12.20 $A_{1g} + B_{1g} + E_C$.

12.22 Transición polarizada en z prohibida, transiciones polarizadas en x o y permitidas.

Capítulo 13

13.1

T/K	$E/\text{J m}^{-3}$	$E_{\text{clásica}}/\text{J m}^{-3}$
(a) 1 500	$2{,}136 \times 10^{-6}$	2,206
(b) 2 500	$9{,}884 \times 10^{-4}$	3,676
(c) 5 800	$3{,}151 \times 10^{-1}$	8,528

13.2 (a) HCl: $2{,}1 \times 10^{-6}$, $\delta\nu$(rotación) = 1,3 MHz, $\delta\tilde{\nu}$(vibración) = 0,0063 cm^{-1};
(b) ICl: $9{,}7 \times 10^{-7}$, $\delta\nu$(rotación) = 6,6 kHz, $\delta\tilde{\nu}$(vibración) = 0,0004 cm^{-1}.

13.3 $\tau = \frac{1}{z} = \frac{kT}{4\sigma p}\left(\frac{\pi m}{kT}\right)^{1/2}$, $\delta\nu \approx 700$ MHz, por debajo de 1 Torr.

13.4 Separaciones de línea rotacional = 596 GHZ, 19,9 cm^{-1}, y 0,503 mm. $B = 9{,}942\ \text{cm}^{-1}$.

13.5 $R_0 = 112{,}83$ pm, $R_1 = 123{,}52$ pm.

13.6 $R_{CC} = 139{,}6$ pm, $R_{CH} = 108{,}5$ pm, $R_{CD} = R_{CH}$.

13.7 $I = 2{,}728 \times 10^{-47}\ \text{kg m}^2$, $R = 129{,}5$ pm, por lo tanto esperamos líneas a 10,56 cm^{-1}, 21,11 cm^{-1}, 31,67 cm^{-1}, ...

13.8 $R_{HCl} = 128{,}393$ pm, $R_{HCl}^2 = 128{,}13$ pm.

13.9 218 pm.

13.10 $R_{CO} = 116{,}28$ pm, $R_{CS} = 155{,}97$ pm.

13.11 $B = 14{,}35\ \text{m}^{-1}$, $J_{max} = 26$ a 298 K, $J_{max} = 15$ a 100 K.

13.12 Nivel del punto cero = 142,81 cm^{-1}, $D_0 = 3{,}36$ eV, $k = 93{,}8\ \text{N m}^{-1}$.

13.13 Lineal.

13.14 (a) 2143,26 cm^{-1}; (b) 12,8195 kJ mol^{-1}; (c) $1{,}855\,63 \times 10^3\ \text{N m}^{-1}$; (d) 1,91 cm^{-1}; (e) 113 pm.

13.15 (a) 5,15 eV; (b) 5,20 eV.

13.17 (a) $\tilde{\nu} = 152\ \text{m}^{-1}$, $k = 2{,}72 \times 10^{-4}\ \text{kg s}^{-2}$, $I = 2{,}93 \times 10^{-46}\ \text{kg m}^2$, $B = 95{,}5\ \text{m}^{-1}$.
(b) $x_e = 0{,}96$.

13.19 (a) C_{3v}; (b) 9; (c) $2A_1 + A_2 + 3E$. (d) Todos los modos son activos en el infrarrojo excepto A_2. (e) Todos los modos pueden ser activos en espectroscopia Raman excepto A_2.

13.20 (a) 7; (b) Estructura 2: C_{2h}, Estructura 3: C_{2v}, Estructura 4: C_s; (c) La esctructura 2 es incompatible.

13.22 $D = \frac{4B^3}{\tilde{\nu}^2}$.

13.23 (a) rotor esférico; (b) rotor simétrico; (c) rotor lineal; (d) rotor asimétrico; (e) rotor simétrico; (f) rotor asimétrico.

13.24 $J_{máx} = \left(\frac{kT}{hcB}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$, para IcI $J_{máx} = 30$, para CH_4 $J_{máx} = 6$.

13.25 $HgCl_2$: 230, $HgBr_2$: 240, HgI_2: 250 pm.

13.26 $v = 2D_e/\tilde{\nu} - \frac{1}{2}$

13.27 (a) activo en el infrarrojo; (b) 796 cm^{-1}; (c) O_2^+: 2; O_2: 1,5, O_2^-: 1; (d) $Fe_2^{3+}O_2^{2-}$; (e) las estructuras 6 y 7 son compatibles con esta observación, pero las estructuras 4 y 5 no.

Copyrighted material

20.31 $\xi = \dfrac{-e^2a_0^2}{2m_e}$, $\chi_m = \dfrac{-N_A\mu_0e^2a_0^2}{2m_e}$.

20.32 El grado de dimerización $= \left(\dfrac{1}{4(p/K)+1}\right)^{1/2}$. Un valor $\Delta_f H^\circ$ positivo indica que el $NO_2(g)$ está favorecido a medida que se incrementa la temperatura; en consecuencia, la susceptibilidad se incrementa con la temperatura.

20.34 $M = 3{,}61 \times 10^5$ g mol^{-1}.

Capítulo 21

21.2 (a) 2,8 km h^{-1} Este; (b) 86 km h^{-1}.

21.3 (a) $\langle h\rangle = 1{,}89$ m; (b) $\sqrt{\langle h^2\rangle} = 1{,}89$ m.

21.4 9,1.

21.5 $p = 7{,}3 \times 10^{-3}$ Pa, o 7,3 mPa.

21.6 (a) 100 Pa; (b) 24 Pa.

21.7 (a) Cadmio: 2×10^{14} s^{-1}; (b) mercurio: 1×10^{17} s^{-1}.

21.8 $5{,}3 \times 10^{-4}$ mS m^2 mol^{-1}.

21.9 $\Lambda_m^\circ = 12{,}6$ mS m^2 mol^{-1}; $\mathcal{K} = 7{,}30$ mS m^2 mol^{-1} M$^{-1/2}$.
(a) $\Lambda_m = 11{,}96$ mS m^2 mol^{-1}; (b) $\kappa = 119{,}6$ mS m^{-1}; (c) $R = 172{,}5\ \Omega$.

21.10 $1{,}36 \times 10^{-5}$ M.

21.11 $s(Li^+) = 4{,}0 \times 10^{-3}$ cm s^{-1}, $s(Na^+) = 5{,}2 \times 10^{-3}$ cm s^{-1}; $s(K^+) = 7{,}6 \times 10^{-3}$ cm s^{-1}. $t(Li^+) = 250$ s, $t(Na^+) = 190$ s, $t(K^+) = 130$ s.
(a) $d(Li^+) = 1{,}3 \times 10^{-6}$ cm; $d(Na^+) = 1{,}7 \times 10^{-6}$ cm; $d(K^+) = 2{,}4 \times 10^{-6}$ cm.
(b) 43, 55 y 81 diámetros de molécula de solvente, respectivamente.

21.12 0,82, 0,0028.

21.13 $t_+ = 0{,}48$ y $t_- = 0{,}52$. $u_+ = 7{,}5 \times 10^{-4}$ cm^2 s^{-1} V^{-1}. $\lambda_+ = 72$ S cm^2 mol^{-1}.

21.14 En la primera solución. En la segunda solución $t_+ = 0{,}278$. $t_+ = 0{,}278$.

21.15 (a) $2{,}1 \times 10^{-20}$ N molecula^{-1}; (b) $2{,}8 \times 10^{-20}$ N molecula^{-1}; (c) $4{,}1 \times 10^{-20}$ N molecula^{-1}.

21.17 9,3 kJ mol^{-1}.

21.18 0, 0,063 M.

21.19 $1{,}2 \times 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}.

21.20 En solvente: $\Lambda_m^\circ(NaI) = 60{,}7$ S cm^2 mol^{-1} y $\Lambda_m^\circ(KI) = 58{,}9$ S cm^2 mol^{-1},
En agua: $\Lambda_m^\circ(NaI) = 126{,}9$ S cm^2 mol^{-1} y $\Lambda_m^\circ(KI) = 150{,}3$ S cm^2 mol^{-1}.

21.21 (a) $3{,}68 \times 10^{-10}$ m; (b) $3{,}07 \times 10^{-10}$ m.

21.22 $a = 830$ pm.

21.25 $\langle v_x\rangle = 0{,}47\ \langle v_x\rangle_{inicial}$.

21.26 (a) 39%; (b) 61%; (c) mayor: 47%, menor: 53%.

21.27 $\dfrac{f(nc^*)}{f(c^*)} = \dfrac{(nc^*)^2\, e^{-mn^2c^{*2}/2kT}}{c^{*2}e^{-mc^{*2}/2kT}}$ [24.4] $= n^2e^{-(n^2-1)mc^{*2}/2kT} = n^2e^{(1-n^2)}$,

$\dfrac{f(3c^*)}{f(c^*)} = 3{,}02 \times 10^{-3}$, $\dfrac{f(4c^*)}{f(c^*)} = 4{,}9 \times 10^{-6}$.

21.31 (a) $p = 0$; (b) $p = 0{,}016$; (c) $p = 0{,}054$.

21.32 $N > 60$.

21.36 $D = 1{,}6 \times 10^{16}$ m^2 s^{-1}, $\kappa = 0{,}34$ J K^{-1} m^{-1} s^{-1}.

21.37 La densidad de energía total (translacional más rotacional) = $\rho T = 0{,}25$ J cm^{-3}.

21.39 $t = 10^8$ s.

21.40 $1{,}7 \times 10^{-2}$ s.

Capítulo 22

22.1 Segundo orden, $k = 0{,}0594$ dm^3 mol^{-1} min^{-1}, $m = 2{,}94$ g.

22.2 Primer orden, $k = 1{,}51 \times 10^{-5}$ s^{-1}, $[A] = 9{,}82 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}.

22.3 Primer orden, $k = 1{,}23 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

22.4 Primer orden, $k = 5{,}84 \times 10^{-5}$ s^{-1}, $t_{1/2} = 1{,}98$ min.

22.5 $9{,}70 \times 10^4$ J mol^{-1}.

22.6 55,4%.

22.7 $k = 3{,}65 \times 10^{-3}$ min^{-1}, $t_{1/2} = 190$ min.

22.8 Primer orden, $k = 2{,}8 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

22.9 $k = 2{,}37 \times 10^7$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}, $t_{1/2} = 4{,}98 \times 10^{-3}$ s.

22.10 Primer orden, $k = 7{,}2 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

22.11 Propeno: primer orden; HCl: tercer orden.

22.12 Aproximación del estado estacionario.

22.13 Velocidad $= kK_1K_2[HCl]^3[CH_3CH{=}CH_2]$; busque evidencia para los intermediarios propuestos, por ejemplo, usando la espectroscopia infrarroja para hallar $(HCl)_2$.

22.14 (a) $\dfrac{1}{\tau^2} = 8k_ak_b[A]_{tot} + k_b^2$; (c) $k_b = 1{,}7 \times 10^7$ s^{-1},
$k_a = 2{,}7 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}, $K = 1{,}6 \times 10^2$.

22.15 $E_{a,cf} = -18$ kJ mol^{-1}, $E_a = +10$ kJ mol^{-1}.

22.16 16,7 kJ mol^{-1}, $1{,}14 \times 10^{10}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}.

22.17 Hay desviaciones importantes a presiones bajas, lo que indica que la teoría de Lindemann es deficiente en esa región.

22.18 $\Delta_f H^\circ = 121{,}2$ kJ mol^{-1}, $S_m^\circ(C_2H_5) = 247{,}0$ J K^{-1} mol^{-1}, $\Delta_f G^\circ(C_2H_5) = 148{,}3$ kJ mol^{-1}.

22.19 La relación de las concentraciones de productos crece.

22.20 $v = k_2K^{1/2}[A_2]^{1/2}[B]$.

22.23 (a) $kt = \dfrac{2x(A_0 - x)}{A_0^2(A_0 - 2x)^2}$; (b) $kt = \left(\dfrac{2x}{A_0^2(A_0 - 2x)}\right) + \left(\dfrac{1}{A_0^2}\right)\ln\left(\dfrac{A_0 - 2x}{A_0 - x}\right)$.

22.27 $v_{máx} = k\left(\dfrac{[A]_0 + [B]_0}{2}\right)^2$.

22.29 2 720 años.

22.30 (a) 0,642 μg; (b) 0,642 μg.

22.31 (a) Primer orden, (b) $k = 0{,}00765$ min^{-1} $= 0{,}459$ h^{-1}, $t_{1/2} = 1{,}51$ h $= 91$ min.

22.35 $v = k[A][B]$, $k = \dfrac{k_1k_2}{k_1}$.

22.36 $E_a = 105$ kJ mol^{-1}, $\Delta_f G^\circ(C_2H_5) = -26{,}6$ kJ mol^{-1}, $\Delta_f H^\circ = -34{,}3$ kJ mol^{-1}.

22.37 $E_a = 13{,}9$ kJ mol^{-1}, $A = 1{,}03 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}.

22.38 (a) $v = 1{,}1 \times 10^{-16}$ mol dm^{-3} s^{-1}; (b) $m = 2{,}2 \times 10^{11}$ kg o 220 Tg.

22.39 $k_1 = 3{,}82 \times 10^6$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}, $k_2 = 5{,}1 \times 10^5$ dm^3 mol^{-1} s^{-1},
$k_3 = 4{,}17 \times 10^6$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}, $\dfrac{k_2}{k_1} = 0{,}13$.

22.40 $v_0 = 9 \times 10^{-10}$ mol dm^{-3} s^{-1}, $t_{1/2} = 2{,}8 \times 10^5$ s $= 3$ días.

Capítulo 23

23.2 $k = 5{,}0 \times 10^7$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}.

23.3 (1) Iniciación, (2), (3), (4) y (5) Propagación, (6) Terminación.

$$\frac{d[SiH_4]}{dt} = \left(\frac{k_1k_4k_5}{k_6}\right)^{1/2}[N_2O][SiH_4]^{1/2}.$$

23.4 Es improbable que conduzca a una explosión.

23.5 $\dfrac{d[HI]}{dt} = \dfrac{2k_bk_a[I_2][H_2]}{k_a' + k_b[H_2]}$. Esta ley de velocidad simple se observa cuando la etapa (b) es la etapa determinante de la velocidad, entonces la etapa (a) es un equilibrio rápido y [I·] está en un estado estacionario aproximado. Esto es equivalente a $k_b[H_2] = k_a'$ y por consiguiente, $\dfrac{d[HI]}{dt} = 2k_bK[I_2][H_2]$.

23.6 $3{,}1 \times 10^{-4}$ einstein s^{-1} o $1{,}9 \times 10^{20}$ s^{-1}.

Copyrighted material

23.7 (a) $\tau_0 = 6{,}67$ ns; (b) $k_{\text{difo}} = 0{,}105\ \text{ns}^{-1}$.

23.8 $k_q = 5{,}1 \times 10^6\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

23.9 $k_q = 1{,}98 \times 10^9\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

23.10 $R_0 = 3{,}52$ nm.

23.12 $$\frac{\mathrm{d[CH_4]}}{\mathrm{d}t} = k_b\left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2},$$

$$\frac{\mathrm{d[CH_3CHO]}}{\mathrm{d}t} = -k_a[\mathrm{CH_3CHO}] - k_b\left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2},$$

23.13 $\delta M = \dfrac{p^{1/2}M}{1-p}$, $\delta M = M[kt[\mathrm{A}]_0(1 + kt[\mathrm{A}]_0)]^{1/2}$.

23.14 (a) $\dfrac{\overline{M}_n^3}{\overline{M}_n^2} = \dfrac{M(1 + 4p + p^2)}{1 - p^2}$; (b) $\dfrac{\overline{M}_n^3}{\overline{M}_n^2} = (6\langle n\rangle^2 - 6\langle n\rangle + 1)\langle n\rangle$.

23.15 $\langle n\rangle = v = k[\cdot\mathrm{M}][\mathrm{I}]^{1/2}$.

23.16 $\langle n\rangle = (1 + 2kt[\mathrm{A}]_0)^{1/2}$.

23.18 $[\mathrm{B}] = \left(\dfrac{I_a}{k}\right)^{1/2} \propto [\mathrm{A}]^{1/2}$.

23.19 $$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -I - k_2\left(\frac{I}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{A}].$$

23.21 $$f = \frac{k_2k_4[\mathrm{CO}]}{k_2[\mathrm{CO}] + k_3[\mathrm{M}]}.$$

23.22 $N(t) = N_0e^{(b-d)t} = N_0e^{kt}$, ajusta los datos con $R^2 = 0{,}983$.

23.24 $v_{máx} = 2{,}31\ \mu\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$, $k_b = 115\ \text{s}^{-1}$, $k_{cat} = 115\ \text{s}^{-1}$, $K_M = 1{,}11\ \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\varepsilon = 104\ \text{dm}^3\ \mu\text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

23.26 (b) pH = 7,0.

23.27 Acompetitiva.

23.28 El paso 1 es autocatalítico. $\dfrac{a}{r} < S_0$: la infección se disemina, $\dfrac{a}{r} > S_0$: la infección se extingue.

23.29 $R = 2{,}6$ nm.

23.32 $v = 5{,}9 \times 10^{-13}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$.

23.34 (a) $v = 2{,}1 \times 10^{-15}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$; (b) $v = 1{,}6 \times 10^{-15}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$.

23.35 (a) Iniciación, propagación, propagación, terminación, iniciación;

(b) $$\frac{\mathrm{d[NO]}}{\mathrm{d}t} = -2k_a[\mathrm{NO}]^2 - 2k_b[\mathrm{O}][\mathrm{NO}];$$

(c) $E_{a,ef} = E_b + \frac{1}{2}E_{-d} - \frac{1}{2}E_d$;

(d) $E_{a,ef} = 381{,}39\ \text{kJ mol}^{-1}$;

(e) $$\frac{\mathrm{d[NO]}}{\mathrm{d}t} = -2k_b\left(\frac{k_a}{2k_d[\mathrm{M}]}\right)^{1/2}[\mathrm{NO}]^2;$$

(f) $$\frac{\mathrm{d[NO]}}{\mathrm{d}t} = -2k_b\left(\frac{k_a}{2k_d[\mathrm{M}]}\right)^{1/2}[\mathrm{NO}]^2,$$ donde k_c es la constante de velocidad para $\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{O} + \mathrm{NO_2}$. $E_{a,ef} = 253\ \text{kJ mol}^{-1}$, este valor es compatible con el intervalo pequeño de valores experimentales de $E_{a,ef}$.

Capítulo 24

24.1 (a) $\sigma^* = 4{,}4 \times 10^{-20}\ \text{m}^2$; (b) $P = 0{,}15$.

24.2 $\sigma^* = 4{,}0 \times 10^{-21}\ \text{m}^2$ o $4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{nm}^2$, $P = \dfrac{\sigma^*}{\sigma} = 0{,}007$.

24.3 $k_2 = 1{,}7 \times 10^{11}\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$, $t = 3{,}6$ ns.

24.4 $E_a = 85{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta^\ddagger H = 83{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta^\ddagger S = +19{,}1\ \text{J K}^{-}\ \text{mol}^{-1}$, $\Delta^\ddagger G = +79{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$.

24.5 2−.

24.6 $k^o = 0{,}658\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{min}^{-1}$.

24.8 Un complejo de dos iones univalentes del mismo signo.

24.9 (a) $-\dfrac{\mathrm{d[F_2O]}}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{F_2O}]^2 + k_2\left(\dfrac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{F_2O}]^{3/2}$; (b) $\Delta H(\mathrm{FO{-}F}) \approx E_1 = 160{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta H(\mathrm{O{-}F}) \approx 224{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$, $E_2 \approx 60\ \text{kJ mol}^{-1}$.

24.10 $\Delta^\ddagger S = -148\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$, $\Delta^\ddagger H = 60{,}44\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta^\ddagger U = 62{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta^\ddagger G = 104{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$.

24.11 El análisis de regresión lineal de ln(constante de velocidad) en función de $1/T$ da los siguientes resultados: $R = 0{,}999\ 76$ y $R = 0{,}998\ 48$, lo que indica que los datos coinciden.

24.12 $k_{12} = 5{,}6 \times 10^8\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

24.15 $P = 5{,}2 \times 10^{-6}$.

24.16 $\log v \propto I^{1/2}$.

24.17 $k_1 = \dfrac{v^3}{v^{\ddagger 2}}e^{-\beta\Delta E_a}$, (a) $D = 2{,}7 \times 10^{-15}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$, (b) $D = 1{,}1 \times 10^{-14}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$.

24.18 $D = 2 \times 10^{-13}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$, si $v^\ddagger = v$, y $9 \times 10^{-13}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$ si $v^\ddagger = \frac{1}{2}v$.

24.20 5.

24.22 (a) $k_2 = 1{,}37 \times 10^6\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$; (b) $k_2 = 1{,}16 \times 10^6\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

24.23 Para O_2 con etilo: $P = 1{,}6 \times 10^{-3}$. Para O_2 con ciclohexilo: $P = 1{,}8 \times 10^{-4}$.

24.24 (a) $k = 6{,}23 \times 10^9\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$; (b) $R^* = 3{,}7 \times 10^{-10}$ m o 0,37 nm.

24.25 $z_A = +3{,}0$.

24,26 $\lambda = 2{,}30$ eV, $T = 275$ K.

24.27 Sí, la ecuación se aplica, $\beta = 13{,}4\ \text{nm}^{-1}$.

Capítulo 25

25.1 Para un catión sobre una superficie plana, la energía es 0,1 L. Para un catión al pie de un escalón alto, la energía es −0,5 L. Este último es el lugar más probable de adherencia.

25.2 (a) A 100 kPa: $Z_W = 2{,}69 \times 10^{25}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $Z_{\text{átomo}} = 2{,}0 \times 10^8\ \text{s}^{-1}$;
(b) A 1 000 kPa: $Z_W = 2{,}69 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$, $Z_{\text{átomo}} = 2{,}0 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$.

25.3 (a) $1{,}61 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$; (b) $1{,}14 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$; (c) $1{,}86 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$.
Para la frequencia de colisiones:

	Hidrógeno		Propano	
$Z/(\text{átomo}^{-1}\ \text{s}^{-1})$	100 Pa	10^{-7} Torr	100 Pa	10^{-7} Torr
(100)	$6{,}8 \times 10^5$	$8{,}7 \times 10^{-2}$	$1{,}4 \times 10^5$	$1{,}9 \times 10^{-2}$
(110)	$9{,}6 \times 10^5$	$1{,}2 \times 10^{-1}$	$2{,}0 \times 10^5$	$2{,}7 \times 10^{-2}$
(111)	$5{,}9 \times 10^5$	$7{,}5 \times 10^{-2}$	$1{,}2 \times 10^5$	$1{,}7 \times 10^{-2}$

25.4 $K = 0{,}37\ \text{Torr}^{-1}$.

25.5 (a) $c = 164$, V_{mon} 13,1 cm³; (b) $c = 264$, V_{mon} 12,5 cm³.

25.6 $V_\infty = 1{,}39\ \text{cm}^{-3}$, 59 m².

25.7 $c_2 = 2{,}4$, $c_1 = 0{,}16$.

25.8 $k = 0{,}02\ \text{Torr s}^{-1}$.

25.9 $K = 0{,}138\ \text{mg g}^{-1}$, $n = 0{,}58$.

25.10 $-\Delta_{ad}H^o = 20{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$, $-\Delta_{ad}G^o = 63{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$.

25.11 $n_\infty = 5{,}78\ \text{mol kg}^{-1}$, $K = 7{,}02\ \text{Pa}^{-1}$.

25.12 El análisis de regresión entrega los siguientes coeficientes de correlación: R (Langmuir) = 0,973, R (Freudlich) = 0,999 94, R (Temkin) = 0,9590. Los coeficientes de correlación y las desviaciones estándar indican que la isoterma de Freundlich es la que da el mejor ajuste.

25.13 $j_0/(\text{mA cm}^{-2}) = 0{,}78$, $\alpha = 0{,}38$.

25.14 $a(\mathrm{Sn^{2+}}) = 2{,}2\,a(\mathrm{Pb^{2+}})$.

25.15 $\delta = 2{,}5 \times 10^{-4}$ m o 0,25 mm.

25.16 87 mA.

Copyrighted material

25.18 (a) $E_0 = -0{,}618$ V;

(b)

$-E'/mV$	$jcl/(\mu A\ cm^{-12})$
702	0,0324
727	0,0469
752	0,0663
812	0,154

(c) El análisis de regresión arroja el siguiente coeficiente de correlación: $R = 0{,}999\,94$, sugiriendo que los datos responden muy bien a la ecuación de Tafel. $\alpha = 0{,}363$.

25.20 $\alpha = 0{,}50$, $j_0 = 0{,}150$ A m^{-2}, $-j_c = 0{,}0384$ A m^{-2}.

25.21 (a) El gráfico de Tafel de ln j en función de E no muestra regiones de linealidad, por lo cual la ecuación de Tafel no se puede utilizar para determinar j_0 y α.

25.22 La regresión lineal explica el 99,90% por ciento de la variación en un gráfico de ln j en función de η y la desviación estándar es baja. No hay desviaciones en un gráfico de Tafel. $j_0 = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mA m^{-2}, $\alpha = 0{,}498$.

25.26 $\left(\dfrac{RTV_m}{\sigma}\right) \mathrm{d}\ln(1-\theta)$.

25.28 $\langle j \rangle = \frac{1}{4}(1-2\alpha) f^2 j_0 \eta_0^2$, $\langle I \rangle = 7{,}2$ μA.

25.30 $j = j_1(1 - e^{F\eta'/RT})$. Para la corriente anódica, cambia el signo de η, y la corriente de aniones se acerca a su valor límite al hacerse η' más positivo.

25.31 La isoterma BET es una mejor representación de los datos. $V_{mon} = 75{,}4$ cm^3, $c = 3{,}98$.

25.32 $\dfrac{K_1}{K_2} = 40{,}4$.

25.33 (a) Valores de R en el intervalo 0,975 a 0,991, el ajuste es bueno a todas las temperaturas.

(b) $k_a = 3{,}682 \times 10^{-3}$, $\Delta_{ad}H = -8{,}67$ kJ mol^{-1}, $k_b = 2{,}62 \times 10^{-5}$ ppm^{-1}, $\Delta_{ad}H = -15{,}7$ kJ mol^{-1}.

(c) k_a se puede interpretar como la máxima capacidad de adsorción para una entalpía de adsorción nula, mientras que k_b es la afinidad máxima cuando la entalpía de la unión adsorbato-superficie es nula.

25.34 (a) $k = 0{,}2289$, $n = 0{,}6180$; (c) $k = 0{,}5227$, $n = 0{,}7273$.

25.35 (a) unidades de K (g_R dm^{-3})$^{-1}$ [g_R = masa (gramos) de caucho], unidades de K_F: (mg)$^{(1-1/n)}g_R^{-1}$ dm$^{-3/n}$, unidades de K_L: (mg dm^{-3})$^{-1}$, unidades de M: (mg g_R^{-1}).

(b) R (lineal) = 0,9612, R (Freudlich) = 0,9682, R (Langmuir) = 0,9690; solamente sobre esta base, los ajustes son igualmente satisfactorios, pero no buenos. La isoterma de Langmuir se debe eliminar ya que da un valor negativo para K_L; el ajuste de la isoterma de Freundlich presenta una desviación estándar alta; por lo cual la isoterma lineal parece dar el mejor ajuste, pero se prefiere para este tipo de sistemas la isoterma de Freundlich.

(c) $q_{caucho}/q_{carbón} = 0{,}164 c_{eq}^{-0{,}46}$, por lo tanto mucho peor.

25.36 (a) $E^\circ = +1{,}23$ V; (b) $E^\circ = +1{,}06$ V.

25.37 (a) Por lo tanto, los metales con tendencia termodinámica a corroerse en condiciones húmedas a pH = 7 son Fe, Al, Co y Cr si está ausente el oxígeno, pero, si hay oxígeno presente, los siete elementos tienen tendencia a corroerse.

(b) Ni: se corroe, Cd: se corroe, Mg: se corroe, Ti: se corroe, Mn: se corroe.

25.38 $I_{corr} = 6$ μA.

25.39 0,28 mg cm^{-2} d^{-1}.

Copyrighted material

Índice analítico

La letra c indica un cuadro de la sección de datos

A

ab initio, método, 394
Aberración cromática, 490
Absorbancia, 432
Absorción estimulada, 434
Absorción molar, coeficiente, 432
Absorción primaria, 846
Accidente de descompresión (*the bends*), 147
Acción láser, 496
Aceite, hidrogenación, 930
Aceleración, 981
- caída libre, 979
Acetaldehído, pirólisis, 830
Ácido, 763
Ácido ascórbico, 386
Ácido cítrico, ciclo, 225, 856
Ácido de Brønsted, 763
Ácido débil, 763
Ácido mesotartárico, 407
Ácido nucleico, 679
Acoplamiento de Russell-Saunders, 354
Acoplamiento escalar, constante, 524
Acoplamiento espín-espín, 528
Acoplamiento espín-órbita, 348
Acoplamiento *JJ*, 355
Actividad, 158, 204
- coeficiente, 159
- - determinación, 228
- iónica, 163
Actividad del soluto, 159
Actividad infrarroja, 467
Actividad óptica, 985
Acumulación de surfactante, 689
Adiabático, 48
- calorímetro de bomba, 38
- calorímetro de llama, 42
- desmagnetización, 568
- desmagnetización nuclear, 568
- expansión, 47, 48, 69
- límite, 6
- proceso, cambio de entropía, 80
ADP, 224, 225
Adsorbato, 909
Adsorbente, 909
Adsorción, 909
- isoterma, 917
- velocidad, 923
Aerosol, 682
AES, 914
Afinidad electrónica, 344, 1010c
AFM, 289, 637
Agente peptizante, 682
Agente reductor, 216
Agua
- conducción, 766
- descripción VB, 365
- diagrama de fase, 120, 177
- entropía de vaporización, 89
- entropía residual, 610
- fase superlíquida, 122
- función de distribución radial, 606
- punto triple, 86, 120
- supercrítica, 119
- vibraciones, 461
- viscosidad, 761
Aire, composición, 11
Aislante, 723
Alcanfor, 628
Aleación, 175
- microestructura, 191
Aleatorio
- camino, 781
- enrollamiento, 668
Alfa-hélice, 677
Alimentos, reserva de energía, 52
Almacenamiento de hidrógeno, 947
Alvéolos, 147
Amplitud, 982
Amplitud de probabilidad, 256
Análisis en tiempo real, 793
Análisis térmico, 178, 191
Anarmonicidad, 455
- constante de, 455
Ancho de línea natural, 438
Angstrom, 961
Ángulo de contacto, 644
Ángulo de incidencia, 704
Ángulo en arco iris, 641
Ángulo mágico, giro, 549
Anillo de almacenamiento sincrotrón, 470
Ánodo, 217
- densidad de corriente, 935
- sacrificial, 950
Anticiclón, 12
Antiferromagnética, fase, 736
Antioxidante, 386
Apantallamiento, 339
- constante, 339, 518
- contribución local, 521
- electronegatividad, 522
Apareamiento de espín, 337
Apilamiento de bases, 681
Apomioglobina, 819
Aproximación al estado cuasi-estacionario, 812
Aproximación al estado estacionario, 812, 831
Aproximación de Born-Openheimer, 363, 473
Aproximación de Stirling, 563, 974
Aproximación de unión estrecha, 724
Aproximación del electrón cuasi libre, 724
Aproximación orbital, 336
Aragonita, 43
Argón, viscosidad, 760
Armónico esférico, 302
Arrastre electro-osmótico, 948
Arrhenius
- ecuación, 807
- parámetros, 807, 873, 1021c
Asimetría, potencial, 230
Atmósfera, 11, 462
- (unidad), 4, 961
- - composición, 853
- estándar US, 12
- iónica, 164, 683, 769
- perfil de temperatura, 854
- temperatura, 463
Átomo, 320
- configuración, 337
- hidrogenoide, 320
- multielectrónico, 320, 336
- de neón, 341
- regla de selección, 335
- de Rydberg, 360
- términos espectrales, 352
ATP, 224, 858
Atrapamiento óptico, 568
Auger, espectroscopia electrónica, 914
Auger, microscopia electrónica de barrido, 914
Aumento de señal (NOE), 543
Ausencias sistemáticas, 707
Autocatálisis, 803
Autoensamble, 681
Autofunción, 262
Autoprotólisis velocidad, 806
Autovalor, 262
- ecuación, 261, 977
Avogadro, principio, 7
Azeotropo, 184
Azimut, 301

B

Balmer, serie, 320
Banda de Schumann-Runge, 510
Banda *P*, 725
Banda paralela, 461
Banda perpendicular, 461
Banda *s*, 725
Bandas
- ancho, 725
- cabeza, 487
- espectro, 457
- formación, 724
- gap, 725
Barómetro, 4
Barrera
- finita, 288
- penetración, 286
- transmisión, 287
Barrido, constante, 1009c
Base, 763
- apilamiento, 681
- catálisis, 840
- conjunto, 380
- pares, 680
- unidad, 960
Bastones y conos, 490
Bayard-Alpert, medidor de presión, 5
Beer-Lambert, ley, 432
Benceno, descripción OM, 391
Bends, the (síndrome de descompresión), 147
Berthelot, ecuación de estado, 19
BET, isoterma, 920
Bicapa, 686
- eléctrica, 683, 932
- de lípidos, 779
Biosensor, análisis, 925
Bipolaron, 674
Birge-Sponer, representación, 456
Birrefringente circular, 985
Bivariante, 176
Blodgett, K, 687
Bloque *d*, 342
Bloque *f*, 342
Bloqueo de modo, 499
Bohr
- condición de frecuencia, 249
- magnetón, 514
- modelo, 360
- radio, 324
Boltzmann
- distribución, 81, 208, 563, 582
- equilibrio químico, 212
- fórmula, 81, 575, 583
Bomba, 496
- de iones, 770
- de protones, 772
Boquilla supersónica, 648
Born, M, 102, 256
- ecuación, 102, 110
- interpretación, 256, 272
Born-Haber ciclo, 719
Born-Mayer ecuación, 719
Born-Openheimer aproximación, 363, 473
Bosón, 309, 338
Boyle
- ley, 7
- temperatura, 16
Bra, 313
Brackett, serie, 321
Bragg, W. y L, 704
Bravais, red, 699
Bremsstrahlung, 202
Broglie, Véase *de Broglie*

Copyrighted material

Bromo-potasio, reacción, 875
Brunauer, S, 920
Brønsted
- ácido, 763
- base, 763
Buceo SCUBA, 147
Buckminsterfullereno, 410
Burbuja, 642
Butadieno, descripción OM, 389

C

Cadena cinética, longitud, 838
Cadena libremente unida, 75, 668
Cadena respiratoria, 226
Cadena restringida, 672
Caída libre de inducción, 535
Caja bidimensional, 283
Calcita, 43
Cálculo de cantidad, 7
Cálculo de Fermi, 790
Calentamiento eléctrico, 38
Calentamiento global, 462
Calor, 29
- a presión constante, 41
Caloría, 31, 979
Calorimetría, 38
Calorímetro, 38
- de barrido diferencial, 46
- constante, 38
- isobárico, 41
Cambio de entalpía estándar, 49
Cambio reversible, 35
Camino aleatorio unidimensional, 781
Campo, 244
- autocoherente, 344, 393
- crítico, 737
- Campo eléctrico, 244, 631, 983, 986
- electromagnético, 243, 983
- de fuerza, 462
- magnético, 244, 983
Canal iónico, 770
Candela, 960
Cañón beta, 679
Cantidad de sustancia, 959
Cantidad física, 959
Cantidad molar parcial, 136
Capa, 328
- completa, 339
- de difusión de Nernst, 941
Capacidad calorífica, 39, 247, 992c
- contribución vibracional, 602
- contribuciones, resumen, 616, 620
- específica, 39
- función de partición, 601
- molar, 45
- presión constante, 45
- relación, 63, 69
- transición de fase, 130
- transiciones rotacionales, 602
- variación con la temperatura, 46
- volumen constante, 38, 39
Capilaridad, 643
- electroforesis, 664
- de Luggin, 939
- técnica, 778
Captación de luz, 856
Carbonilo, grupo, 489
Carga nuclear apantallada, 339
Carga nuclear efectiva, 339, 1009c
Carga parcial, 379
Carnot, ciclo, 82
Caroteno, 281, 398, 857
Cascada bioquímica, 491
Caseína, 158
Catálisis ácida, 839, 228
Catálisis heterogénea, 926
Catalítica, 930
- constante, 842
- eficiencia, 842
- hidrogenización, 930
Catalizador, 839
- heterogéneo, 839
- homogéneo, 839
- propiedades, 930
- selectivo de forma, 927
Cátodo, 217
Cavidad, 642
Celda
- de biocombustible, 948
- de combustible, 947
- de Daniell, 218
- electrolítica, 216
- electroquímica, 216
- fem, 219
- galvánica, 216, 945
- de Harned, 222
- notación, 218
- de Pockels, 498
- potencial, 219
- reacción, 218
- sobrepotencial, 944
- del yunque de diamante, 178
Celda unidad, 698
- centrada en el cuerpo, 699
- centrada en las caras, 699
- centrada en los lados, 699
- centrada en un lado, 699
- cúbica, 698
- hexagonal, 699
- monoclínica, 698, 699
- ortorrómbica, 699
- primitiva, 697, 699
- tetragonal, 699
- triclínica, 699
- volumen, 743
Celsius, escala, 6
Centro de reacción, 856
Centro de simetría, 406
Cerámica, 736
Cero, ley de la termodinámica, 6
Cesio, 717
CFC (clorofluorocarbono), 855
Chapman, modelo, 855
Charles, ley, 7
Ciclo de Born-Haber, 719
Ciclo de Carnot, Véase *Carnot, ciclo*
Ciclo de Otto, 116
Ciclo del ácido cítrico, 225, 856
Ciclón, 12
Cierre, modelo, 572
Cinc, mezcla, 717
Cinética química, 791
Cis-retinal, 490, 853
Citocromo, 228
Citosol, 771
Cizalladura, 721
- módulo, 722
Clapeyron, ecuación, 126
Clase, 415, 416
Clasificación de Ehrenfest, 129
Clatrato, 635
Clausius, inecuación, 86, 95
Clausius-Clapeyron, ecuación, 128
Clausius-Mossotti, ecuación, 627
Clebsch-Gordan, serie, 352
Clima, 11
- mapa, 12
Clorofila, 856, 857
Clorofluorocarbono, 855
Cloroplasto, 254, 856
Cloruro de cesio, estructura, 717
Co-adsorción, 926
Coagulación, 684
COBE (*Cosmic Background Explorer*), 438
Cobertura fraccional, 916
Cociente de reacción, 202
Cociente, regla, 966
Coeficiente
- de absorción integrada, 433
- de absorción molar, 432
- de actividad, Véase *Actividad, coeficiente*
- de actividad media, 163, 1004c
- binomial, 973
- de conductividad térmica, 758
- de Einstein, 434
- estequiométrico, 203
- de expansión, 62, 1002c
- de extinción, 432
- de fricción, 660, 1017c
- de fugacidad, 122
- isotérmico de Joule-Thomson, 65
- multinomial, 562, 974
- de rendimiento, 85
- de selectividad, 230
- de transferencia, 937, 1023c
- de transmisión, 881
- de Van der Waals, 18, 992c
- del virial osmótico, 157
- del virial, segundo, Véase *segundo coeficiente del virial*
- de viscosidad, 758, 759, 785
Cofactor (matriz), 976
Coherencia espacial, 497
Coherencia temporal, 497
Colatitud, 301
Colestérica, fase, 189
Colesterol, 687
Coligativa, propiedad, 150
Colisión, 9, 753
- densidad, 870
- diámetro, 753
- elástica, 9, 748
- flujo, 755
- frecuencia, 753, 755
- molecular, 753
- reactiva, 886
- sección transversal, 753, 870, 1018c
- teoría, 809, 870
Coloide, 682
- estabilidad, 683
Color, 481, 658, 1013c
Combinación
- diferencia, 458
- de energía, 846
- lineal, 267
- - adaptada a la simetría, 422
- - orbital degenerado, 334
- - de orbitales atómicos, 369, 374, 386
- principio, 321
Combinatoria, función, 973
Combustible, propiedades termoquímicas, 53
Compactado en forma de hexágono, 715
Compacto, 715
Complejo activado, 809, 880
Complejo captador de luz, 856
Complejo octaédrico, 488
Componente, 175
Comportamiento no Arrhenius, 817
Compresibilidad, 722
Compresibilidad isotérmica, 62, 1002c
Compresión crítica, factor, 21
Compuesto absorbente saturable, 498
Concentración micelar crítica, 685
Concentración molar, 140, 960
Condensación, 17, 645
Condición de límite cíclico, 301
Condición de resonancia, 516
Condición inicial, 971
Conducción eléctrica, 747
Conducción térmica, 747
Conductancia, 761
Conductividad, 762
- eléctrica, relación con la temperatura, 726
- iónica límite, 1019c
- molar, 762
- - coeficiente de difusión, 775
- térmica, 758, 759, 785
Conductor metálico, 723
Configuración
- de átomos, 337
- estadística, 561
- macromolecular, 667
Conformación, 667
Congelamiento rápido, método, 794
Conjugado complejo, 256, 963
Conjunto de bases, 380
Conmutación, 271
Conmutador, 271
- momento angular, 307
Constante
- de acidez, 763, 1007c
- de acoplamiento escalar, 524
- de acoplamiento espín-órbita, 350
- de acoplamiento hiperfino, 551, 1015c
- de anarmonicidad, 455
- de apantallamiento, Véase *Apantallamiento, constante*
- de barrido, 1009c
- del calorímetro, 38

Copyrighted material

- catalítica, 842
- crítica, 16
- dieléctrica, 110
- de distorsión centrífuga, 446
- de equilibrio, 203
- de equilibrio termodinámica, 205
- de Faraday, 985
- de fuerza, 452, 982
- de los gases, 8
- de hidrofobidad, 635
- de Lamé, 743
- de Madelung, 719
- de Michaelis, 841
- de normalización, 255, 257
- de Planck, 246
- del punto de congelamiento, 153, 1004c
- del punto de ebullición, 151
- de radiación, segunda, 275
- rotacional, 443
- de Rydberg, 320, 327
- de tiempo, 801
- de velocidad, 1020c
  - controlada por difusión, 878
  - de estado a estado, 887
  - de función de partición, 882
  - de Kassel, 821
  - de transferencia de electrones, 895

Construcción de Maxwell, 20
Construcción, principio, 340
Contra electrodo, 939
Contribución paramagnética, 521
Control cinético, 815
Convección, 12, 777
Conversión conformacional, 532
Conversión interna, 495
Conversión, grado, 572
Cooper, par, 737
Coordenada de reacción, 809
Coordenadas polares, 168, 258, 301
Coordinación, 717
- número, 716

Corey-Pauling, reglas, 675
Corona, 346
Corrección de primer orden, 310
Corrección de segundo orden, 310
Correlación
- análisis, 884
- diagrama, 355
- espectroscopia, 543

Correlaciones electroquímicas, 397
Corriente, 987
- densidad, 909

Corriente oscura, 473
Corrosión, 948
- corriente, 949

Coulomb
- energía potencial, 986
- integral, 380
- interacción, 986
- operador, 393
- potencial, 110, 986
  - apantallado, 167

Covalente, enlace, 362
Cracking, 931
Crecimiento espiral, 911
Criogénico, 568
Cristal de cuarzo, microequilibrio, 916
Cristal líquido, 191, 85
- calamítico, 189
- diagrama de fase, 192
- discótico, 189
- liotrópico, 189

Cristal unidimensional, 718
Cristalinidad, 673
Cristalización de proteínas, 712
Cristalografía de rayos X, 711
Cromatografía, 119
- líquida de alto rendimiento, 119
- líquida supercrítica, 119

Cromóforo, 487, 1014c
Cromosfera, 346
Cronopotenciometría, 940
Cruzamiento entre sistemas, 494
Cuadripolo, 631
Cuántico
- defecto, 347
- mecánica, 242
- punto, 306

Cuantización
- energía, 246, 260
- espacial, 307
- espacio, 307
- momento angular, 298

Cúbica centrada en las caras, 716
Cúbico compacto, 716
Cuerpo negro, 245
- radiación, 245

Curie
- ley, 734
- temperatura, 736

Curva de energía potencial molecular, 363
- ión molecular de hidrógeno, 371

Curva de Van der Waals, 20
Curva de Volcano, 929
Curvatura, 264

D

Dalton, ley, 13, 179
Daniell, celda, 218
Davisson, C., 252
Davisson-Germer, experimento, 252
Davydov, desdoblamiento, 730
de Broglie, L., 252
- longitud de onda, 570
- relación, 252, 278

Debye, 248, 703
- ecuación, 627
- extrapolación, 91
- fórmula, 248
- ley T^3, 91
- longitud, 168
- temperatura, 248

Debye-Hückel
- ley extendida, 165
- ley límite, 164
- teoría, 164, 167, 222

Debye-Hückel-Onsager
- coeficiente, 1019c
- teoría, 769

Deformación, 720
Degeneración, 416
- rotacional, 445

Degenerado, 286
- orbital, 334

Degradación, 668
Densidad, 990c
- de corriente catódica, 935
- de corriente límite, 942
- electrónica, 396, 708
- de energía, 755
- de estados, 245, 744
- local, aproximación, 396
- óptica, 432
- de probabilidad, 256, 260, 974

Depresión del punto de congelamiento, 151
Derivada, 966
- funcional, 395, 969
- parcial, 39, 968

Derjaguin, B., 683
Desacoplamiento de protones, 541
Desactivación colisional, 438, 846
Descomposición de producto directo, 420
Descomposición del ozono por átomos de cloro, 855
Descomposición exponencial, 799
Descomposición no radiativa, 492
Descomposición radiativa, 492
Desnaturalización, 198, 668, 681, 819
Desorción, 909
- flash, 916
- velocidad, 923

Desorción/ionización por láser asistida por matriz, 655
Desorden, 81
Desplazamiento generalizado, 34
Desplazamiento promedio, 294
Desplazamiento químico, 519
- electronegatividad, 522
- típico, 520

Despolarización, 464
Desproporción, 837
Desprotonación, grado, 763
Destilación, 182
- fraccionada, 183
- líquidos parcialmente miscibles, 187
- simple, 183
- al vapor, 184

Detección sensible a fase, 550
Detector, 471, 473
- de arreglo, 470
- de celda fotovoltaica, 473
- piroeléctrico, 473

Detención eutéctica, 189, 192
Determinante, 382, 975
- de matriz tridiagonal, 724
- secular, 382
- de Slater, 339, 392

Diagrama
- de contorno (reacción), 887
- de Ellingham, 215
- de fase, 118
  - agua, 120, 177
  - cristal líquido, 190
  - dióxido de carbono, 120
  - helio, 121
  - hielo, 121
  - líquido-líquido, 185
  - líquido-sólido, 189
  - sodio y potasio, 192
- de Grotrian, 336
- indicador, 35
- de Jablonski, 495
- de temperatura composición, 182

Diálisis, 155, 712
Diamagnético, 377, 734
- contribución, 521

Diamante, estructura, 220
Dicroismo circular, 491
Dieléctrico, 619
- constante, 110, 1004c

Dieterici, ecuación de estado, 19
Diferencia de potencial, 987
Diferenciación, 966
Diferencial, 968
- ecuación, 811, 971

Diferencial exacta, 58, 968
- criterio, 103

Diferencial inexacta, 58
Difracción, 702
- electrónica, 252, 714
- electrónica de baja energía, 914
- límite, 466
- del neutrón, 713
- orden, 471
- patrón, 702
- de rayos X, 702
- de rayos X con resolución de tiempo, 713
- reja, 471

Difractómetro, 703
- de cuatro círculos, 704
- de polvo, 703

Difusión, 747, 757, 772, 776
- coeficiente, 758, 759, 784, 1016c
  - viscosidad, 775
- ecuación, 877
- reacción, 877, 879
- relación con curvatura, 777
- relación con movilidad, 774
- de vapor, método, 712

Dihelio, 373
Dinámica de reacción estado-estado, 501
Dinámica estado-estado, 886
Dinámica molecular, 607, 677
Dínodo, 473
Diodo de cristal, 473
Diodo emisor de luz, 732
Dióxido de azufre, espectro, 484
Dióxido de carbono
- diagrama de fase, 120
- isoterma, 15
- supercrítico, 119
- vibraciones, 461

Dioxígeno, estados electrónicos, 483

Copyrighted material

Dipolo de transición
- interacción, 729
- momento, Véase *momento dipolar de transición*
Dipolo eléctrico, 620
Dipolo puntual, 629
Dirac, notación entre corchetes, 313
Diseño de drogas, 638
Dismutación, 385
Disociación, 495
- energía, 363
- - determinación, 456
- equilibrio, 612
- grado de, 207, 211
- límite, 495
Dispersión, 175
- dinámica de la luz, 660
- electrónica, factor, 742
- de energía, 77
- factor de, 706
- de haz molecular, 916
- hélice, 711
- inelástica de neutrones, 761
- de luz, 657, 691
- magnética de neutrones, 714
- meridional, 711
- molecular, 641
- de neutrones, 761
- Raman de superficie aumentada, 913
- teoría, 891
Dispositivo de carga acoplada, 473
Distancia media de difusión, 781
Distorsión centrífuga, 446
Distribución canónica, 578
Distribución de Boltzmann, Véase *Boltzmann*
Distribución de Fermi-Dirac, 726
Distribución de Maxwell, 750
Distribución de Planck, 246
Distribución de velocidades, 749
DNA, 652, 680
- análisis, 664
- daño, 855
- estructura a partir de rayos X, 711
- intercalación, 638
- superenrollado, 680
Doble capa difusa, 933
Dogonadze, R. R., 896
Dominio de tiempo, señal, 536
Dopante, 726
Doppler
- efecto, 361, 436
- ensanchamiento, 436
Dualidad onda-partícula, 253
Dulong, P.-L., 247
Dulong y Petit, ley, 247
Duplicación de frecuencia, 732

E

Eadie-Hofstee, representación, 867
Ebullición, 118
- punto de, 990c
- - constante del, 151, 1004c
- temperatura, 118
Ecuación
- de Arrhenius, 807
- autovalor, 261, 977
- de Born, 102, 110
- de Born-Mayer, 719
- de Clapeyron, 126
- de Clausius-Clapeyron, 128
- de Clausius-Mossotti, 627
- de Debye, 627
- diferencial, 811, 971
- - ordinaria, 971
- - parcial, 973
- - de primer orden, 811
- de difusión, 776
- de difusión generalizada, 777
- de Einstein-Smoluchowski, 782
- de equilibrio material, 879
- de estado, 3
- - de Berthelot, 19
- - función de partición, 604
- - termodinámica, 104
- de Eyring, 882
- fundamental, 139
- de Gibbs-Duhem, 140
- de Gibbs-Helmholtz, 105
- de Hartree-Fock, 393
- de Karplus, 528
- de Kelvin, 645
- de Laplace, 643
- de Margules, 162
- de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, 666
- de McConnell, 552
- de Michaelis-Menten, 841
- de Nernst, 221
- de Nernst-Einstein, 775
- de onda, 983
- de onda radial, 322
- de Poisson, 168, 986
- de Roothaan, 393
- Sackur-Tetrode, 580
- de Scatchard, 156
- de Schrödinger, Véase *Schrödinger, ecuación*
- secular, 380, 977
- de Stern-Volmer, 849
- de Stokes-Einstein, 775, 878
- termoquímica, 51
- de Thomson, 127
- transcendental, 186
- de van der Waals, 17
- de van't Hoff, 156, 212, 919
- virial, 16
- de Wierl, 742
Ecuaciones de Ehrenfest, 134
Ecuaciones de Kohn-Sham, 395
Ecuaciones simultáneas, 976
Efecto, 769
- centrífugo, 323
- Doppler, 361, 436
- electroforético, 769
- fotoeléctrico, 250
- invernadero, 462
- isotópico cinético, 816
- jaula, 876
- Joule-Thomson, 64
- Meissner, 737
- nuclear Overhauser, 542
- óptico Kerr, 733
- Overhauser, espectroscopia, 548
- relajación, 769
- relativista, 276
- salino cinético, 885
- salting-in, 173
- salting-out, 173
- Stark, 446
- Zeeman, 360
Eficiencia, 83, 585
Eficiencia catalítica, 842
Efusión, 747
Ehrenfest
- clasificación, 129
- ecuaciones, 134
Einstein, A., 247
- coeficiente, 434
- fórmula, 602
- fórmula (capacidad calorífica), 247
- relación, 774
- temperatura, 247
Einstein-Smoluchowski, ecuación, 782
Eje de rotación impropia, 406
Eje de simetría, 405
Eje principal, 405, 444
Elastómero, 673
Elastómero de restauración de fuerza, 673
Elastómero perfecto, 673
Electrodiálisis, 683
Electrodo, 216
- celda de concentración, 218
- compartimento, 216
- contra, 939
- de hidrógeno, 222
- no polarizable, 940
- de parche, 771
- polarizable, 940
- potencial, 941, 952
- proceso, 932
- de referencia, 939
- selectivo de iones, 229
- sensible a gases, 230
- de trabajo, 939
- variedades, 216
- de vidrio, 229
Electroforesis, 663
- bidimensional, 665
- de campo pulsado, 664
- en gel de poliacrilamida, 664
Electrólisis, 944
Electrolito, 216, 762
- débil, 763, 764
- fuerte, 762
Electromagnético
- campo, 243, 983
- espectro, 244, 984
- radiación, 491
Electrón
- afinidad, Véase *Afinidad electrónica*
- en campo magnético, 514
- densidad, 396, 708
- difracción, 252, 714
- estructura, 320
- factor de dispersión, 742
- ganancia, Véase *Ganancia de electrones*
- ganancia, entalpía, 343
- libre, teoría de orbital molecular, 401
- momento magnético, 514
- par, 337
- - formación, 364
- Pi, 390
- polarizabilidad, 626
- Electrón sigma, 370
- transferencia, Véase *Transferencia de electrones*
Electronegatividad, 379, 1012c
Electronegatividad de Mulliken, 380, 1012c
Electronegatividad de Pauling, 379, 1012c
Electrostática, 985
Electrovoltios, 961
Elemento de simetría, 404
Elemento dispersante, 432, 471
Eley-Rideal, mecanismo, 928
Ellingham, diagrama, 215
Elpot, superficie, 396
Emisión espontánea, 434
Emisión estimulada, 434, 846
Emisión inducida por colisión, 846
Emmett, P., 920
Emulsificación, 683
Emulsión, 682
Endergónico, proceso, 202
Endotérmico, proceso, 29
Energía, 29, 979
- de activación, 807, 1023c
- - negativa, 822
- - reacción compuesta, 822
- celda de trabajo, 946
- cinética, 9, 979
- - densidad, 755
- - operador, 264
- conformacional, 675
- de correlación de intercambio, 395
- cuantización, 246, 260
- densidad, 755
- de deslocalización, 390
- de disociación, 363
- - determinación, 456
- dispersión, 77
- eléctrica, 38, 987
- del electrón en campo magnético, 514
- flujo, 757
- de Gibbs, 96
- - de activación, 883, 903
- - de activación (electrodo), 935
- - de formación, 100
- - función de partición, 591
- - gas ideal, 107
- - mezcla, 142
- - mezcla (miscibilidad parcial), 186
- - Energía de Gibbs de mezcla, solución ideal, 148
- - molar parcial, 138
- - propiedades, 105
- - de reacción, 100, 201
- - reacción estándar, 202, 220
- - solvatación, 110
- - superficie, 688

Copyrighted material

- - trabajo no expansivo máximo, 99
- - variación con la presión, 106
- - variación con la temperatura, 105
- de Helmholtz, Véase *Helmholtz, energía*
- de interacción multipolo, 630
- interna, 30
- - calor a volumen constante, 37
- - cambios generales, 59
- - contribuciones moleculares, 31
- - estadística, 573
- - función de partición, 573
- - líquido, 609
- - propiedades, 103
- - de *Q*, 578
- de ionización, 342
- libre, 98, Véase también *Energía de Gibbs*
- media, 599, 616
- núcleo en campo magnético, 515
- orbital, variación, 376
- oscilador armónico, 291
- partícula en una caja, 280
- potencial, 9, 979
- - de Coulomb, 986
- - efectiva, 323
- - de Morse, 455
- - operador, 263
- - perfil, 809
- - superficie, 887
- del punto cero, 281
- de red, 718
- de reorganización, 897
- rotacional, 443
- rotacional media, 600
- serie, 967
- total, 979
- traslacional media, 600
- vibracional media, 600

Enfermedad infecciosa, cinética, 867
Enfriamiento, 86
- curva, 178, 191

Enfriamiento espontáneo, 86
Enlace, 362
- covalente, 362
- disulfuro, 681
- energía de disociación, 377
- entalpía, 55
- entalpía de disociación, 377, 1011c
- de esteroides, 639
- de fosfato de alta energía, 225
- iónico, 362
- longitud, 1011c
- - determinación, 448
- orbital, 370
- orden, 376
- - correlaciones, 377
- peptídico, 571, 667, 675
- Pi, 365
- - energía de formación, 390
- polar, 379
- sigma, 364
- torsión, 676
- de valencia, 726
- - teoría, 362, 363

Ensamble, 577
- canónico, 577
- microcanónico, 577

Ensanchamiento del tiempo de vida, 438
Ensanchamiento no homogéneo, 538
Entalpía, 40
- de activación, 51, 883
- de adsorción isoestérica, 919
- de atomización, 51
- de combustión, 51, 52
- densidad, 53
- y entropía, relación entre, 44
- específica, 52
- de fisisorción, 917, 1022c
- de formación, 51
- de formación estándar, 54
- función de partición, 590
- de fusión, 50, 993c
- de ganancia de electrones, 51, 343
- de hidratación, 51
- ionización, 343
- de ionización, 51, 343
- media de enlace, 55, 1012c
- de mezcla, 51, 143
- de quimisorción, 917, 1022c
- de reacción, 51
- - a partir de entalpía de formación, 55
- - medición, 212
- - relación con la temperatura, 56
- de reacción estándar, 51
- reticular, 1018c
- de solución, 51
- de sublimación, 51
- de transición, 50
- - notación, 51
- de transición estándar, 50
- de vaporización, 49, 50, 993c
- variación con la temperatura, 46

Entorno, 28
- cambio de entropía, 79

Entropía
- de activación, 883
- Boltzmann, fórmula, 575
- cambio
- - calentamiento, 89
- - del entorno, 79
- - expansión de un gas ideal, 79
- - proceso adiabático, 80
- - transición de fase, 87
- conformacional, 671
- definición estadística, 80
- definición termodinámica, 78
- determinación, 91
- energía interna, 589
- estadística, 81, 575
- estándar, 93
- exceso, 149
- función de partición, 589
- medición, 91
- de mezcla, 143
- molar parcial, 94
- oscilador armónico, 576
- de *Q*, 579
- de reacción, 93
- residual, 93, 609
- sistema de dos niveles, 576
- tercera ley, 93, 575
- de transición, 1002c
- unidades, 79
- de vaporización, 88, 1003c
- variación con la temperatura, 89

Enzima, 839, 840
Epifluorescencia, 504
Epitaxia de haces moleculares, 728
Equilibrio, 35
- aproximación, 804
- Boltzmann, distribución, 208, 212
- constante, 203
- - contribución a, 613
- - energía de Gibbs de reacción estándar, 206
- - fem de celda estándar, 221
- - función de partición, 611
- - interpretación molecular, 208
- - predicción electroquímica, 228
- - relación con constante de velocidad, 804
- - relación entre, 208
- - termodinámica, 205
- criterio termodinámico, 122
- cuadro, 207
- de disociación, 612
- efecto de compresión, 211
- efecto de temperatura, 211
- de Gouy, 734
- longitud de enlace, 363
- material, ecuación, 879
- mecánico, 4
- químico, 20
- - distribución de Boltzmann, 208, 212
- respuesta a la presión, 210
- sedimentación, 662
- térmico, 6

Equipartición, teorema, 31, 247, 600
Equivalencia de calor y trabajo, 32
Escala de Kelvin, 6
Escala delta, 519
Esfalerita, 717
compacta, 716
Esfera compacta, potencial, 637
Esmética, fase, 189
Espacio circunestelar, 480
Especie de espín abundante, 541
Especie de espín diluido, 541
Especie de simetría, 415, 416
Especie electroactiva, 909
Espectro, 249
Espectro A2, 531
Espectro AX2, 526
Espectro AX3, 526
Espectro CD, 491
Espectro de dióxido de azufre, 484
Espectro de primer orden, 532
Espectro electromagnético, 244, 984
Espectro fuertemente acoplado, 532
Espectro Raman
- molécula poliatómica, 464
- rotacional, 449
- vibracional, 459

Espectro vibracional-rotacional, 457
Espectrofotometría, 792
Espectrometría de masa, 655
Espectrometría de masa de ión secundario, 913
Espectrómetro, 431, 470, 517, 549
Espectrómetro CW, 520
Espectrómetro de tiempo de vuelo, 655
Espectrómetro EPR, 549
Espectroscopia, 248, 431
- de absorción, 431
- de correlación, 543
- de desorción térmica, 924
- electrónica de Auger, 914
- electrónica para análisis químico, 913
- de emisión, 431
- de estructura fina de absorción de rayos X de superficie extendida, 914
- de femtosegundo, 893
- de fotoelectrón, 378, 912
- fotoelectrónica de rayos X, 912
- de fotoemisión, 912
- infrarroja de reflección-absorción, 913
- de molécula individual, 504
- molecular, 430
- de pérdida de energía electrónica, 913
- Raman, 431, 500
- - anti-Stokes coherente, 465
- - estimulada, 501
- - de resonancia, 465
- de resolución de tiempo, 503

Espín, 308
- apareados, 337
- correlación, 341
- densidad, 552
- eco, 539
- marcador, 554, 686
- nuclear, 515, 1014c
- - constitución, 515
- - propiedades, 516
- número cuántico, 308
- paquete, 539
- relajación, 536
- sonda, 554
- total, 352

Espín nuclear 1/2, 517
Espín-espín acoplamiento, 528
Espín-espín tiempo de relajación, 538
Espín-órbita, acoplamiento, 348
- constante, 350

Espín-red, tiempo de relajación, 536
Espines paralelos, 347
Espontaneidad, criterios, 95
Espontáneo, 76

Copyrighted material

Estabilidad aromática, 392
Estadística, 973
- entropía, 81, 575
- nuclear, 451
- termodinámica, 560
Estado cuasi estacionario, aproximación, 812
Estado de referencia, 54
Estado de transición, 809, 881, 888
Estado estacionario, aproximación, 812, 831
Estado estándar, 49, 158
- biológico, 161, 209
Estado excitado
- absorción, 846
- decaimiento, 848
Estado físico, 3
Estado ligado, átomo de hidrógeno, 326
Estado precursor, 922
Estado singulete, 347
Estado triplete, 494
- diagrama vector, 347
Estado-estado
- dinámica, 886
- dinámica de reacción, 501
- sección transversal, 887
Estados correspondientes, 21
Estelar
- estructura, 346, 755, 790
- interior, 755
Estequiométrico
- coeficiente, 203
- número, 203
Estiramiento antisimétrico, 461
Estiramiento simétrico, 461
Estratósfera, 853
Estrella, 346
Estructura cristalina, 697, 715
Estructura cuaternaria, 668
Estructura de sal común, 717
Estructura electrónica, 320
Estructura estelar, 346, 755, 790
Estructura fina
- atómica, 351
Estructura fina (RMN), 524
Estructura hiperfina, 551
Estructura primaria, 667
Estructura terciaria, 668
Etanal, pirólisis, 830
Etanol, 396
Etapa, 910
Etapa de iniciación, 831
Etapa de propagación, 572, 831
Etapa de terminación, 831
Etapa limitante de velocidad, 814
Etapa retardante, 831
Eteno, descripción OM, 387
Euler, relación en cadena, 68, 968
Eutéctico, 191
Excímero, formación, 846
Excitón, 304, 729
- banda, 730
- de Frenkel, 729
- de Wannier, 729
Exclusión
- principio, 337
- regla, 464
Exergónico, 202
Exocitosis, 687
Exotérmico, proceso, 29
Exp-6, potencial, 637
Expansión binomial, 571, 973
Expansión de Taylor, 967
Expansión isotérmica, 79
Expansión libre, 34
Expansión reversible, 36
Expansión, coeficiente, 62, 1002c
Expansión, trabajo, 33
Experimento de Joule, 60
Experimento de Stern-Gerlach, 307
Explorador de entorno cósmico, 438
Explosión de ramificación de cadena, 833
Explosión térmica, 833
Extinción, 849
Extinción, coeficiente, 432
Eyring, ecuación, 882

F

F cúbico, 716
Factor de compresión, 14, 111
Factor de compresión crítica, 21
Factor de dispersión, 706
Factor de dispersión electrónica, 742
Factor de estructura (dispersión de la luz), 657
Factor de estructura (rayos X), 706
Factor estérico, 874
Factor *g* nuclear, 516
Factor pre-exponencial, 807, c1021
Factorial, 967
Fase, 117, 174
- antiferromagnética, 736
- colestérica, 189
- dispersa, 682
- esmética, 189
- nemática, 189
- problema, 709
- regla, 176
- separación, 185
- transición, 117, 129
- - entropía, 87
fcc, 716
Femtoquímica, 892
Fenómeno no lineal, 732
Feofitina, 857
Fermi, cálculo, 790
Fermi, interacción de contacto, 528
Fermi, nivel, 725
Fermi-Dirac, distribución, 726
Fermion, 309, 338
Ferroceno, 411
Ferromagnetismo, 736
Fick, primera ley de difusión, 757, 773
Fick, segunda ley de difusión, 776
Fijación de nitrógeno, 385
Filamento de Nernst, 470
Filtro de selectividad, 771
Fisisorción, 916
Floculación, 684
Fluctuaciones, 578
Flujo, 757
- convectivo, 777
- hacia el electrodo, 941
- de energía, 757
- hidrodinámico, 647
- interrumpido, técnica, 793
- laminar, 758
- magnético, densidad, 734
- de materia, 757
- molecular, 647
- de momento, 758
- newtoniano, 758
- de rayo incidente, 648
Fluorescencia, 492, 846
- efecto solvente, 493
- inducida por láser, 886
- microscopía, 494
- de rayos X, 914
- rendimiento cuántico, 848
- tiempo de vida, 848
Fluoruro de hidrógeno, descripción OM, 379, 384
Fock, V., 344
Fock, operador, 393
Foco isoeléctrico, 665
Formación, 204
- entalpía de, 51
Formación de membrana, 685
Formador de canal, 770
Formaldehído, síntesis, 860
Fórmula barométrica, 12
Fórmula de Axilrod-Teller, 636
Fórmula de Einstein, 247, 602
Fórmula de Lamb, 521
Fórmula de London, 635
Fórmula de Poiseuille, 760
Fórmula de Stokes, 765
Fosfatidilcolina, 686
Fosfina, descomposición, 927
Fosfolípido, 199, 686
Fosforescencia, 492, 494, 846
Fosforilación oxidativa, 225, 227
Fotocatalizador, 861
Fotocátodo, 473
Fotodeflección, 502
Fotodinámica, terapia, 860
Fotodiodo, 473
Fotodiodo de avalancha, 473
Fotodisociación, 502
Fotoelectrón, 378
Fotofosforilación, 858
Fotoionización, 501
Fotoisomerización, 502
Fotoisomerización inducida por luz, 713
Fotólisis por destello, 793
Fotón, 250
Fotoquímica, 845
Fotoquímico, proceso, 845
Fotosensibilización, 860
Fotosensibilización, mercurio, 860
Fotosfera, 346
Fotosíntesis, 856
Fotosistema I y II, 856
Fourier, transformada, 554
- RMN, 533
- técnica, 432, 471
Fracción de compactación, 716
Fracción molar, 13
Fracción parcial, 967, 803
Fractura, 723
Franck-Condon
- factor, 486
- principio, 484, 493
Franklin, R., 711
Frecuencia, 244, 983
Frecuencia de Larmor, 515, 534
Frenkel, excitón, 729
Freundlich, isoterma, 922
Fricción, coeficiente, 660, 1017c
Friedrich, W., 702
Fuente monocromática, 470
Fuerza, 637, 980
- campo, 462
- entre cargas, 986
- constante, 290, 452
- de tensión, 723
- electromotriz, 219
- - estándar, 220
- - estándar, determinación, 222
- - variación con la temperatura, 231
- generalizada, 34
- iónica, 164
- termodinámica, 772
Fugacidad, 111
- coeficiente, 111
Función combinatoria, 973
Función de camino, 57
Función de distribución radial
- átomo, 331
- líquido, 606
Función de estado, 31, 57
- entropía, 82
Función de exceso, 149
Función de Langevin, 624
Función de onda, 253, 272
- aceptabilidad, 259
- aceptable, 272
- antisimétrica, 338
- hidrógeno, 324
- interpretación, 256
- momento lineal, 261
- oscilador armónico, 291
- partícula en una caja, 280
- partícula en una superficie rectangular, 285
- de prueba, 380
- radial, 323
- restricciones, 259
- separación, 322
Función de partición
- canónica, 578
- capacidad calorífica, 601
- constante de equilibrio, 611
- constante de velocidad, 882
- contribuciones, 615
- ecuación de estado, 604
- electrónica, 597
- energía de Gibbs, 591
- energía de Helmholtz, 590
- energía interna, 573, 589
- entalpía, 590
- entropía, 575, 589
- factorización, 569
- funciones termodinámicas, 616
- información termodinámica, 578
- molar, 591
- molar estándar, 611

Copyrighted material

- molecular, 564, 591
- niveles igualmente espaciados, 563
- partícula en una caja, 568
- presión, 590
- rotacional, 592
- segundo coeficiente del virial, 605
- sistema de dos niveles, 564
- total, 599
- traslacional, 568, 592
- vibracional, 596

Función de valor único, 259
Función error, 297, 1009c
Función exponencial, 963
Función *f* de Mayer, 605
Función gausiana, 292
Función ortogonal, 265, 282
Función propia, 262
Función termodinámica, determinación electroquímica, 230
Funcional, 395, 969
Funcional de la densidad, teoría, 397
Fusión
- congruente, 192
- entalpía, 50
- incongruente, 193
- punto de, 990c
- respuesta a la presión, 123
- temperatura, 119
- temperatura (polímero), 674

Förster, T., 852
Förster, teoría, 852, 863

G

Galileo, 4
Galvani
- diferencia de potencial, 932, 934
- potencial, 952

galvanización, 949
Ganancia de electrones
- eléctrica, 51
- entalpía, 51, 343

Gas, 3
- constante de los gases, 8
- leyes de los gases, 2
- modelo cinético, 9
- solubilidad, 147

Gas ideal, 8
- cambio de entropía, 79, 87
- energía de Gibbs, 107
- energía de Gibbs de mezcla, 142
- energía interna, 574
- entalpía de mezcla, 143
- entropía de mezcla, 143
- entropía estadística, 580
- equilibrio, 202
- escala de temperatura, 6
- expansión isotérmica, 87
- propiedades de transporte, 757, 784
- volumen molar, 11

Gas real, 8, 14
Gauss, 514
Gel, 682
- electroforesis, 664

Generación armónica, segunda, 922
Generación continua, 503
Genómica, 664
Gerlach, W., 307
Gibbs, energía, Véase *Energía de Gibbs*
Gibbs-Duhem, ecuación, 140
Gibbs-Helmholtz, ecuación, 105
Giro en ángulo mágico, 549
Globar, 470
Glóbulo fundido, 198
Glucólisis, 225
Goma, 694
Gouy, equilibrio, 734
Gouy-Chapman, modelo, 933
Gradiente, 540
Gradiente de potencial químico, 772
Grado de libertad, 176
Grado de reacción, 201, 794
Grafito, estructura, 720
Graham, ley de efusión, 756
Grahame, modelo, 933
Gran ensamble canónico, 577
Grano de polvo, 438
Grasas comestibles, 930
Gravimetría, 916
Grotrian, diagrama, 336
Grotthuss, mecanismo, 766
Grupo cúbico, 410
Grupo de rotación completa, 411
Grupo espacial, 405
Grupo icosaédrico, 410
Grupo puntual, 405
- notación, 408

Grupo puntual cristalográfico, 408
Grupo tetraédrico, 410
Grupo vecino, contribución, 521, 522
Gunn, oscilador, 550

H

Haces moleculares, 886
Hamiltoniano
- Hückel, método, 388
- ión molecular de hidrógeno, 368
- matriz, 389
- núcleo, 393
- operador, 261

Harned, celda, 222
Hartree, D.R., 344
Hartree-Fock, ecuaciones, 393
Haz cruzado, técnica, 648
Haz de cuatro hélices, 678
Haz molecular, 640, 647
- dispersión, 916
- epitaxia, 728

Haz pulsado, 928
Haz supersónico, 647
Heisenberg, 269
- principio de incertidumbre, 269, 272

Helio, 337
- diagrama de Grotrian, 348

Helio-neón, láser, 506
Helmholtz, energía, 96
- función de partición, 590
- interpretación molecular, 97

Helmholtz, modelo de capa, 932
Helmholtz, plano externo, 932
Hematoporfirina, 861
Henry, W., 145
Henry, ley, Véase *Ley de Henry*
Hermann-Mauguin, sistema, 406
Hermite, polinomio, 292
Hermitiano, operador, 264, 283
Hertz, 244
Hess, ley, Véase *Ley de Hess*
Hibridación, 366
- esquemas, 368

Hibridación de orbital *d*, 367
Híbrido *sp*, 366
Hidratación, entalpía, 51
Hidrófilo, 682
Hidrofluorocarbono, 856
Hidrófobo, 635, 682
Hidrogenación, 929
Hidrógeno, átomo
- energías, 324
- estado ligado, 326
- función de onda, 324

Hidrógeno-bromo, reacción, 831, 860
Hidrógeno-oxígeno, reacción, 833
Hielo, 121
- diagrama de fase, 121
- entropía residual, 93, 610
- estructura, 121, 721

Hinshelwood, C.N., 820
Hipérbola, 2
Hiperpolarizabilidad, 732
Hipertónico, 155
Hooke, ley, Véase *Ley de Hooke*
Hull, A., 703
Humo, 682
Humphreys, serie, 359
Hund, regla de máxima multiplicidad, 341
Hush, N.S., 896
Hückel, E., 387
- aproximaciones, 387
- método, 387

I

Identidad recíproca, 70
Imagen del producto de reacción, 886
Imagen ponderada en *T*, 540
Imán superconductor, 517
Incertidumbre, principio, 269
Indicador de presión, 5
Índice de homogeneidad, 654
Índice de polidispersidad, 654
Índices de Miller, 700
Inducción magnética, 514
Inecuación de Clausius, 86, 95
Infrarrojo, 244
Infrarrojo activo, 454
Infrarrojo inactivo, 454
Infrarrojo lejano, 244
Inhibición, 844
Inhibición competitiva, 844
Inhibición mixta, 845
Inhibición no competitiva, 845
Integración, 966
Integración numérica, 972
Integración por partes, 967
Integral, 966
- de configuración, 604
- de Coulomb, 380
- de cuatro centros, 395
- definida, 966
- indefinida, 966
- nula, 419, 423
- de resonancia, 380
- de solapamiento, 371, 375

Integrales de interacción electrónica, 371
Interacción
- de apilamiento Pi, 638
- de contacto de Fermi, 528
- de Coulomb, 986
- de dipolo de transición, 729
- dipolo-carga, 629
- dipolo-dipolo, 631, 646
- dipolo-dipolo inducido, 633
- de dispersión, 633, 677
- electrónica, integrales, 371
- hidrófoba, 636
- intermolecular, 14
- ión-ión (conductividad), 769
- de Keesom, 632
- de London, 633
- molecular, 14
- de Van der Waals, 629

Intercambio
- densidad de corriente, 937, 1023c
- operador, 393
- proceso, 532
- *Q*, 498
- químico, 532, 533

Interfase entre superficie de electrodos, 932
Interferencia, 251, 370
Interferencia constructiva, 370
Interferencia destructiva, 372
Interferograma, 472
Interferómetro, 471
Interferómetro de Michelson, 432, 471
Interior estelar, 755
Interpretación de Born, 256, 272
Interpretación molecular, 208
- calor y trabajo, 29

Inversión
- operación, 406
- simetría, 372
- temperatura, 66, 1002c

Inversión de población, 496
Ión
- actividad, 163
- energía de Gibbs de formación, 101
- entropía estándar, 94
- hidrógeno
  - conducción, 766
  - energía de Gibbs de formación, 100
  - entalpía de formación, 55
  - entropía estandar, 94
- hidronio, 766
- secundario, espectrometría de masa, 913
- superóxido, 385
- titanio, espectro, 488

Copyrighted material

Ionización multifotón, 886
Ionización, energía, 327, 342, 1010c
- medición espectroscópica, 325
- periodicidad, 343
Ionización, entalpía, 51, 343
Ionización, grado, 763
Isobara, 10, 12
Isocoras, 10
Isopleta, 181
Isoterma, 7, 10, 15
- de BET, 920
- crítica, 15
- de Freundlich, 922
- de Gibbs, 689
- de Langmiur, 918
- de Temkin, 922
- de Van der Waals, 20
Isótopo de uranio, separación, 502
Isotopomero, 501
Isótopos, abundancia, 991c
Isótopos, separación, 501

J

Jablonski, diagrama, 495
Jeans, J., 245
Joule, 31, 961, 979
Joule, experimento, 60
Joule-Thomson
- coeficiente, 63, 1002c
- efecto, 64

K

Karplus ecuación, 528
Kassel, L.S., 821
Kassel fórmula, 821
Keesom, interacción, 632
Kelvin, afirmación, 76
Kelvin, ecuación, 645
Kelvin, escala, 6
Keratina, 681
Kerr, efecto óptico, 733
Ket, 313
Kirchhoff, ley, 56
Klystron, 550
Knipping, P., 702
Knudsen, método, 756
Kohlrausch, ley, 762, Véase *Ley de Kohlrausch*
Kohn-Sham, ecuaciones, 395
Koopmans, teorema, 378
Krafft, temperatura, 685
Kronecker delta, 311, 975

L

Lagrange, método, 582, 970
Laguerre, polinomio, 324
Lamb, fórmula, 521
Lamé, constantes, 743
Lámina beta, 678
Lámina beta plana, 678
Lámpara, 470
Lámpara de deuterio, 470
Lámpara de xenón, 470
Lámpara halógena de cuarzo-tungsteno, 470
Landau, L., 683
Langevin, función, 624
Langmuir, I., 687
Langmuir, isoterma, 918
Langmuir-Blodgett, película, 687
Langmuir-Hinshelwood, mecanismo, 927
Laplace, ecuación, 643
Laplaciano, 168, 255, 301
Laporte, regla de selección, 483
Larmor, frecuencia, 515, 534
Láser, 732
- coloreado, 508
- diodo, 732
- de dióxido de carbono, 507
- exciplejo, 507
- gaseoso, 506
- de helio-neón, 506
- de ión argón, 507
- de ión criptón, 507
- Nd-YAG, 731
- neodimio, 731
- de nitrógeno, 507
- de tres niveles, 496
- vibrónico, 731
Latón, 131
LCAO-MO, 369, 374, 386
- consideraciones de simetría, 424
LCAO-MO (sólidos), 724
Le Chatelier, H., 210
Le Chatelier, principio, 210
Leche homogeneizada, 682
Lennard-Jones
- parámetros, 1016c
- potencial, 637
Lente de Kerr, 733
Lewis, G.N., 362
Ley
- de Beer-Lambert, 432
- de Boyle, 7
- de Bragg, 704
- de Charles, 7
- de los cosenos, 370
- de Curie, 734
- de Dalton, 13, 179
- de Debye T3, 91
- de Debye-Hückel extendida, 165
- de difusión de Fick, primera, 757, 773
- de difusión de Fick, segunda, 776
- de Dulong y Petit, 247
- de gases, 7
- de gases combinados, 10
- de Graham, 756
- de Henry, 145
- - constante, 1003c
- de Hess, 53
- de Hooke, 673, 723
- de Kirchhoff, 56
- de Kohlrausch, 762
- límite, 7
- límite de Debye-Hückel, 164
- de migración independiente de iones, 763
- movimiento, 981
- de Newton, segunda, 981
- de Ostwald, dilución, 764
- primera, 32
- de Raoult, 144, 179
- de Rayleigh-Jeans, 245
- segunda, 76
- de Stefan-Boltzmann, 225
- de Stokes, 775
- tercera, 93
- de velocidad, 795
- - catálisis heterogénea, 927
- - integrada, 798, 803
- de Wien, 275
- de Zeroth, 6
Leyes de los gases, 7
Libertad, grado, 176
Límite, 5
- condición, 278, 971
- - cíclico, 298
- controlado por difusión, 877
- diatérmico, 5
- de disociación, 495
- elástico, 723
- de explosión, 833
- de fase, 118
- líquido-vapor, 127
- móvil, método, 768
- de sobrepotencial bajo, 938
- sólido-líquido, 126
- sólido-vapor, 129
- superficie, 329, 369
- termodinámico, 577
Linde, refrigerador, 66
Lindemann, F. (Lord Cherwell), 820
Lindemann-Hinshelwood, mecanismo, 820
Línea
- alternancia, 451
- D, 351
- ensanchamiento (RMN), 532
- forma, 436
- intensidad, 517
- lambda, 121,122
- de unión, 181
Lineweaver-Burk, representación, 842
Liófilo, 682
Liófobo, 682
Liotrópico mesomorfo, 685
Liposoma, 685
Líquido supercrítico, 17, 118
Líquido, movimiento molecular, 761
Líquidos
- estructura, 606
- no miscibles, 184
- parcialmente miscibles, 185
- viscosidad, 761
Litio, átomo, 337
Llave y cerradura, modelo, 840
Logaritmo, 963
London, fórmula, 635
London, interacción, 633
Longitud de coherencia, 497
Longitud de contorno, 670
Longitud de onda, 244
Longitud de onda de Compton, 316
Longitud de onda térmica, 570
Longitud de onda térmica de de Broglie, 570
Longitud de persistencia, 75
Luggin, capilar, 939
Luz, 242, 481, 1013c
- polarizada, 491
Lyman, serie, 320

M

Macromolécula, 652
Madelung, constante, 719
Magnético
- inducción, 514
- levitación, 737
- momento, 514, 735
- número cuántico, 302
Magnetizabilidad, 734
Magnetización, 733
Magnetización, vector, 534
Magnetón nuclear, 516
MALDI, 655
Manómetro, 5, 24
Manómetro de capacitancia, 5
Máquina de calor, 76
- eficiencia, 83
Marco de rotación, 534
Marcus, 821, 896
- región invertida, 899
- relación cruzada, 903
- teoría, 853, 896
Margules, ecuación, 162
Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada, ecuación, 666
Mars van Kreelen, mecanismo, 930
Masa efectiva, 453
Masa molar, 653, 959
Masa molar media, 653
Masa molar promedio en número, 653
Masa molar promedio en peso, 652
Masa molar promedio en viscosidad, 653
Masa molar promedio en Z, 653
Masa reducida, 322, 752
Materia, naturaleza, 309
Matrices
- álgebra, 975
- diagonal en bloque, 414
- diagonalización, 389
- elemento, 310, 313, 975
- inversa, 976
- de representación, 413
- suma, 975
- traspuesta, 975
- tridiagonal, determinante, 724
- unitaria, 975
Maxwell
- construcción, 20
- distribución, 750
- relación, 104
Mayer, función *f*, 605
McConnell, ecuación, 552
Mecánica clásica, 243
Mecánica cuántica, 242
Mecánica molecular, 677
Mecanismo de arpón, 875
Mecanismo de Eley-Rideal (ER), 928
Mecanismo de Grotthuss, 766
Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), 927
Mecanismo de Mars van Kreelen, 930

Copyrighted material

Mecanismo de reacción, 791
Mecanismo de Rice-Herzfeld, 830
Mediciones, interpretación, 267
Medidor de presión de Bayard-Alpert, 5
Medio de Kerr, 733
Meissner, efecto, 737
Membrana
- formación, 685
- transporte, 779
Membrana semipermeable, 154
Mercurio, fotosensibilización, 860
Mesoesfera, 854
Mesofase, 189
Mesopausia, 854
Metabolismo aeróbico, 225
Metabolismo anaerobio, 225
Metaestable
- estado excitado, 496
- fase, 118
Metal *d*, complejo, 488
Metal de transición, 342
Metal, extracción, 215
Metano, descripción VB, 365
Método
- *ab initio*, 394
- de aislación, 797
- de congelamiento rápido, 794
- directo, 710
- de epifluorescencia de campo amplio, 504
- de extinción, 794
- de flujo, 793
- de flujo con extinción química, 794
- de Knudsen, 756
- de Lagrange, 582,970
- del límite móvil, 768
- de Monte Carlo, 607
- de los multiplicadores indeterminados, 582
- de Runge-Kutta, 972
- semiempírico, 394
- de las velocidades iniciales, 797
Mezcla
- entalpía, 51
- equilibrio, 203
- de gases, 12
Mho, Véase *Siemens*
Micela, 685
Micela laminar, 685
Michaelis, constante, 841
Michaelis-Menten
- ecuación, 841
- mecanismo, 841
Michelson, interferómetro, 432, 471
Microcanónico, ensamble, 577
Microestructura, 191
Microondas
- radiación de fondo, 438
- región, 244, 984
Microporoso, material, 931
Microscopia
- confocal, 504
- confocal de campo lejano, 504
- electrónica, 253
  - de barrido, 254, 289
  - de barrido Auger, 914
  - de transmisión, 253
- de fluorescencia, 494
- de fuerza atómica, 289, 637
- de ionización de campo, 924
- óptica de campo cercano, 504
- vibracional, 466
Mie, potencial, 637
Miller, índices, 700
Mineral, reducción, 215
Mínimos locales, 677
Miscible parcialmente, 149
Mitchell, P., 228
Mitocondria, 225
MLCT, 489
Modelo
- de adecuación inducida, 840
- de Bohr, 360
- de Chapman, 855
- cierre, 572
- cinético, 9, 747
- estándar (estructura estelar), 790
- de Gouy-Chapman, 933
- de Grahame, 933
- de Helmholtz, 932
- de llave y cerradura, 840
- molecular, 56
- de mosaico fluido, 687
- de Rise-Ramsperger-Kassel, 821, 824
- SIR, 867
- de Stern, 933
- de Zimm-Bragg, 572
Modo complejo, proceso, 891
Modo directo, proceso, 891
Modo normal, 461
- actividad infrarroja, 467
- teoría de grupo, 467
Modo resonante (láser), 497
Modo vibracional, 460
Módulo, 721
- de volumen, 722
- de Young, 722
Módulo (valor absoluto), 963
Mol, 959
Molalidad, 140, 960
Molaridad, 140, 960
Molécula(s)
- aquiral, 412
- diatómica, 1013c
  - espectro, 482
  - heteronuclear, descripción OM, 368, 379
  - homonuclear, descripción OM, 368
  - homonuclear, descripción VB, 363
  - homonuclear, diagrama de orbital molecular, 375
- distinguibles, 580
- de hidrógeno
  - descripción OM, 373
  - descripción VB, 364
- independientes, 579
- indistinguibles, 580
- polar, 411, 621
- poliatómica
  - descripción OM, 386
  - descripción VB, 365
  - vibración, 460
- quiral, 412, 491
- de Rydberg, 401
- de Van der Waals, 641
Molecularidad, 810
Momento
- angular, 297, 981
  - componente *z*, 306
  - conmutador, 307
  - cuantización, 298
  - magnitud, 305
  - operador, 307
  - orbital, 302, 326, 352
  - resumen de propiedades, 309
  - total, 349, 352
- dipolar, 620, 1015c
  - inducido, 624
  - medición, 446
  - de transición, 312, 335, 424, 435, 473, 484
- flujo, 758
- de inercia, 297, 441, 981
- lineal, función de onda, 261
- magnético, 514, 735
- magnético inducido, 736
- operador, 263
- representación, 276
Monocapa, 687
Monocapa autoensamblada, 670
Monocromador, 471
Monocromática, fuente, 470
Monodisperso, 653
Monómero, 652
Monopolo, 630
Monóxido de carbono, entropía residual, 610
Monte Carlo, método, 607
Morse, energía potencial, 455
Mosaico fluido, modelo, 687
Movilidad, 765
- en superficies, 924
Movilidad iónica, 765, 774, 1019c
Movimiento armónico, 290
Movimiento molecular en líquido, 761
Movimiento relativo, 357
Movimiento rotacional, 297
Movimiento térmico, 29
Movimiento traslacional, 277
Movimiento vibracional, 290
Mulliken, electronegatividad, 380, 1012c
Multifotón
- ionización, 886
- proceso, 500
Multinomial, coeficiente, 562, 974
Multiplicador indeterminado, 970
Multiplicadores indeterminados, 582
Multiplicidad, 353, 482
Multiplicidad máxima, 341
Multipolo, 630

N

NADH, 225
NADP, 857, 858
Nailon-66, 673, 835
Nanoalambre, 728
Nanociencia, 288
Nanocristal, 304
Nanodispositivo, 690, 728
Nanofabricación, 690
Nanotecnología, 288, 289
Nanotubo, 720, 728
Nanotubo de carbono, 728
Nanotubo de pared múltiple, 220
Nanotubo de pared única, 720, 728
Narcosis, 147
Narcosis por nitrógeno, 147
Nebulosa de orión, 439
Nernst
- capa de difusión, 941
- ecuación, 221
- filamento, 470
- teorema del calor, 92
Nernst-Einstein, ecuación, 775
Neutrón
- difracción, 713
- dispersión, 761
- dispersión magnética, 714
Neutrones térmicos, 214
Newton, 961
Newton, segunda ley del movimiento, 981
Nicotina, 186
Nitrógeno
- descripción VB, 364
- fijación, 385
- fugacidad, 1003c
- láser, 507
- narcosis, 147
Nivel
- atómico, 349
- energía, 350
Nivelación por zona, 191
Niveles de energía AX, 524
Nodo, 261
Normalización, 258, 278, 279
- constante, 257
Notación
- convencional, 962
- entre corchetes, 313
- orbital, 421
Nube interestelar, 439
Nube molecular, 439
Nubes, formación, 645
Nucleación, 645
- paso, 572
Nuclear, factor *g*, 516
Nucleído
- abundancia, 991c
- masa, 991c
Núcleo de espín-1/2, 517
Núcleo desapantallado, 519
Núcleos equivalentes, 526, 530
Núcleos magnéticamente equivalentes, 530
Número complejo, 256, 963
Número cuántico
- de espín, 308
- de espín nuclear, 515
- de espín total, 352
- magnético, 302
- magnético de espín, 308
- momento angular, 302
- momento angular orbital, 302
- momento angular orbital total, 352

Copyrighted material

Número cuántico *(Cont.)*
- de partícula en una caja, 280
- principal, 326

Número de onda, 244, 983
Número de onda vibracional, 1013c
Número de simetría, 595
Número de transporte, 768
Número estequiométrico, 203

O

Oblato, 444
Observable, 262, 272
- complementario, 271

Octano, 53
Octupolo, 631
Onda, 983
- armónica, 983
- ecuación, 983
- evanescente, 925
- función, Véase *Función de onda*
- paquete, 269
- permanente, 681
- reflejada, 287
- transmitida, 287

Operación de identidad, 405
Operación de inversión, 406
Operación de simetría, 404
Operador, 261, 272
- de Coulomb, 393
- energía cinética, 264
- energía potencial, 263
- de Fock, 393
- hermitiano, 264, 283
- de intercambio, 393
- de Legendre, 255, 301
- de momento, 263
- de momento angular, 307
- de posición, 263

Ópticamente activo, 412
Orbital
- antienlace, 371
- atómico, 326
- cerrado, 339
- *d*, 334
- - hibridación, 367
- enlace, 370
- de frontera, 388
- gaussiano, 395
- híbrido, 366
- hidrogenoide, radio promedio, 330
- molecular, 368
- - diagrama de niveles de energía, 373
- - ocupado de mayor energía, 388
- - ocupado de menor energía, 388
- - teoría, 362, 368
- *p*, 332
- Pi, 374
- *s*, 328
- sigma, 369, 373

Orden de grupo, 416
Orden de rango largo, 606
Orden de reacción, 796
Orión, nebulosa, 439
Orto-hidrógeno, 452
Ortogonalidad, 265, 282
Ortonormal, 283
Oscilación cuántica, 641
Oscilador armónico, 291
- energía, 291
- entropía, 576
- función de onda, 291
- penetración, 296

Oscilador armónico (clásico), 982
Oscilador Gunn, 550
Oscilador, fuerza, 511
Osmometría, 156
Ósmosis, 156
Ostwald
- ley de dilución, 764
- viscómetro, 666

Otto, ciclo, 116
Overbeek, J.T.G., 683
Overhauser, efecto nuclear, 542
Oxidación, 216
Oxidación catalítica, 930
Oxidación de la glucosa, 226
Oxidante, 216
Óxido nítrico, 386
- función de partición electrónica, 598
- magnetismo, 744

Oxígeno
- estados electrónicos, 483
- propiedades moleculares, 483

Ozono, 853
Ozono atmosférico, 855
Ozono, descomposición por átomos de cloro, 855

P

p-n, unión, 727
P680, 857
P700, 858
Pantalla de cristal líquido, 189
Paquete de espín, 539
Paquete de onda, 269, 892
Par dador-aceptor, 852
Par de Cooper, 737
Par de electrones, 337
Par de electrones, formación, 364
Par redox, 216
Para-hidrógeno, 452
Paramagnético, 377, 734
Paramagnetismo, 376
Paramagnetismo independiente de temperatura, 736
Parámetro de desdoblamiento de campo de ligando, 488
Parámetro de estabilidad, 571
Parámetro de impacto, 640
Parámetros de Arrhenius, 807, 873, 1021c
Parámetros de Lennard-Jones, 1016c
Parcialmente miscible, 149
Pares de bases, 680
Paridad, 372, 482
Partición electrónica, función, 597
Partición molar, función, 591
Partícula de onda, dualidad, 253
Partícula en una esfera, 304
Partícula libre, 277
Partícula sobre un anillo, 297
Partícula sobre una esfera, 301
Partículas en una caja, 278
- función de partición, 568
- número cuántico, 280

Pascal, 4, 961
Pascal, triángulo, 526
Paschen, serie, 320
Patch clamp, técnica del parche, 771
Patterson, síntesis, 709
Pauli, principio, 338, 451
Pauli, principio de exclusión, 337
Pauling, electronegatividad, 379, 1012c
Película de Langmuir-Blodgett, 687
Película de superficie, equilibrio, 687
PEMD, secuencia de pulsos, 543
Penetración, 286, 296, 340
Perfil de concentración, 878
Perfil de reacción, 809
Periodicidad, 341
Período de detección, 543
Período de evolución, 543
Período de inducción, 812
Período de preparación, 543
Permitividad, 110, 627, 984, 986
Permitividad del vacío, 986
Permitividad relativa, 110, 627
Peróxido de hidrógeno, descomposición, 839
Perturbación dependiente del tiempo, teoría, 311, 315
Perturbación independiente del tiempo, teoría, 310, 313
Perturbación, teoría, Véase *Teoría de la perturbación*
Peso (configuración), 562
Peso atómico, 959
Peso molecular, 653, 959, Véase también *Masa molar*
Petit, A.-T., 247
Pico (atmosférico), 12
Picos cruzados, 546
Picos diagonales, 546
Pigmento macular, 490
Piroeléctrico, detector, 473
Pirólisis de acetaldehído, 830
Pirólisis de etanal, 830
Placa teórica, 183
Planck, 246
- constante, 246
- distribución, 246

Plano de deslizamiento, 723
Plano especular, 406
Plano externo de Helmholtz, 932
Plano interno de Helmholtz, 933
Plano nodal, 333
Plano polarizado, 491, 984
Plano, distancia, 701
Plasma, 755, 925
Plásmido, 289
Plasmón, 925
Plasmón de superficie, resonancia, 925
Plástico, 674
- deformación, 721

Plastoquinona, 858
Pliegue de proteínas, 675
Población, 81, 561
Pockels, celda, 498
Poiseuille, fórmula, 760
Poisson, ecuación, 168, 986
Poisson, razón, 722
Polarizabilidad, 449, 624, 1015c
- relación con la frecuencia, 626

Polarizabilidad electrónica, 626
Polarización, 623
- circular, 984
- de concentración, 941
- de distorsión, 626
- mecanismo, 528, 553
- molar, 627
- de orientación, 626
- radiación, 491
- sobrepotencial, 941

Polaron, 674
Poliacetileno, 674
Poliacrilamida, gel, electroforesis, 664
Policromador, 471
Policromática, fuente, 470
Polidispersidad, índice, 654
Polidisperso, 653
Polielectrolito, 680
Polieno, 281
Polieno conjugado, 401
Polimerización, 835
Polímero, 652
Polímero conductor, 674
Polimorfo, 121
Polinomio de Hermite, 292
Polinomio de Laguerre, 324
Polinucleótido, 679
Polipéptido, 667, 677
- transición resorte de hélice, 818

Polipéptido, fusión, 134
Polipéptido, transición de conformación, 571
Politipo, 715
Polo *n*, 630
Polvo, patrón de difracción, 707
Porfina, 319, 429
Positrón, 359
Postulados, 272
Potencia de salida (láser), 498
Potencial de asimetría, 230
Potencial de correlación de intercambio, 395
Potencial de Coulomb, Véase *Coulomb, potencial*
Potencial de Coulomb apantallado, 167
Potencial de Lennard-Jones, 637
Potencial de Mie, 637
Potencial de superficie, 934
Potencial de unión líquida, 218
Potencial eléctrico, 110
Potencial electrocinético, 683
Potencial electroquímico, 952
Potencial electrostático, superficie, 396
Potencial estándar, 222, 1005c
- combinación, 222
- constante de equilibrio, 228

Potencial externo, 934
Potencial formal, 941
Potencial interno, 934
Potencial parabólico, 291, 452

Copyrighted material

Potencial químico, I22
- definición general, I38
- equilibrio químico, 201
- estándar, I41
- significado, I39
- variación con la presión, I23
- variación con la temperatura, I23

Potencial químico (teoría de bandas), 726
- gradiente, 772

Potencial químico estándar, I41
Potencial zeta, 683
Pozo cuadrado, 283
Pre-equilibrio, 815
Precesión, 514, 534
Predisociación, 495
Prefijos de unidades, 960, 961
Presión, 4
- y altitud, 12
- cinética, 609
- de colapso, 688
- crítica, 17
- estándar, 4
- función de partición, 590
- hidrostática, 5
- indicador, 5
- interna, 60, 104
- modelo cinético, 748
- osmótica, I56
- parcial, 12
- proceso adiabático, 48
- salto, 805
- superficial, 687
- unidades, 4
- de vapor, 17, I18
  - descomposición, 206
  - disminución, I50
  - efecto de presión aplicada, I24
  - parcial, I24
  - de sublimación, I18
  - superficie curva, 645
  - variación con la composición, I79
- variación con la reacción, 792

Primera energía de ionización, 342
Primera ley de difusión de Fick, 757, 773
Primera ley de la termodinámica, 32
Principio
- de Avogadro, 7
- de combinación de Ritz, 321
- de construcción (de *Aufbau*), 340
- de equipartición, 247
- de estados correspondientes, 21
- de exclusión, 337
- de Franck-Condon, 484, 896
- de igual probabilidad *a priori*, 561
- de incertidumbre, 269, 271
- de Le Chatelier, 210
- de Pauli, 338, 451
- de variación, 380

Principios de combinación de Ritz, 321
Probabilidad
- de adherencia, 923
- amplitud, 256
- densidad, 256, 260, 974
- teoría, 973
- de transmisión, 287

Problema de fase, 709
Proceso en modo complejo, 891
Proceso fotoquímico, 845
Proceso isoentálpico, 64
Proceso multifotón, 500
Proceso primario, 845
Proceso secundario, 845
Producto cruzado, 965
Producto escalar, 350, 514, 965
Producto puntual, 350, 514, 965
Profundidad de escape, 912
Progresión vibracional, 485
Prolato, 444
Promedio, 528, 966
Propiedad extensiva, 31,959
Propiedad intensiva, 959
Propiedad molar, 959
Propiedades de transporte, 747, 1018c
- gas ideal, 757, 784
- teoría cinética, 758

Propiedades mecánicas, 721
Protección catódica, 950
Proteínas
- cristalización, 712
- fluorescente verde, 494
- integral, 687
- periférica, 687
- pliegue, 675

Proteómico, 664
Protones, desacoplamiento
Puente de hidrógeno, 634, 677
Puente salino, 216
Pulmón, I47
Pulso Pi, 538
Pulso Pi/2, 534
Pulso, técnica, 533
Punto crítico, 17
Punto de congelamiento estándar, I20
Punto de ebullición estándar, I18
Punto de fusión, 990c
Punto de fusión normal, I20
Punto de red, 698
Punto de silla, 888
Punto isoeléctrico, 665
Punto triple, 86, I20

Q

Química por ordenador, 393
Química selectiva de modo, 893
Quimioluminiscencia, 886
Quimioluminiscencia infrarroja, 886
Quimioluminiscencia, teoría, 227
Quimisorción, 917
- capacidad, 929

Quinolina, 407

R

Radiación
- anti-Stokes, 431
- coherente, 497
- cuerpo negro, 245
- electromagnética, 491
- fuente, 470
- *K*, 703
- láser, 500
- sincrotrón, 470, 713
- solar, 463
- de Stokes, 431

Radio
- de cizalladura, 683
- de giro, 658, 671, 1016c
- hidrodinámico, 766
- más probable, 332
- razón, 717
- Stokes, 766

Radio de Airy, 466
Radio de Stokes, 766
Radio hidrodinámico, 766
Radio iónico, 1017c
Radio más probable, 332
Radio, región, 244, 984
RAIRS, 913
Raíz cuadrática media
- desviación, 270
- distancia, 781
- separación, 670
- velocidad, 9, 749

Rama O, 459
Rama P, 458
Rama Q, 458, 459
Rama R, 458
Rama S, 459
Ramachandran, representación, 676
Raman
- actividad, 468
- espectro, Véase *Espectro Raman*
- espectroscopia, 431, 500
- imagen, 473

Ramificación, 458, 487
- paso, 833

Rampa espiral, 910
Ramsperger, H.C., 821
Raoult, F., I44
Raoult, ley, I44, I79
Rayleigh, Lord, 245
- cociente, 657, 691
- dispersión, 657
- radiación, 431

Rayleigh-Jeans, ley, 245
Rayo cósmico, 244, 984
Rayos gama, región, 244, 984
Rayos X, 702
- cristalografía, 711
- difracción, 702
- espectroscopia de fotoelectrón, 912
- fluorescencia, 914
- región, 244, 984

Razón de partición, 779
Razón de Poisson, 722
Razón giromagnética, 514
Reacción
- acumulativa, probabilidad, 891
- bimolecular, 810
- en cadena, 830
- centro, 856
- cociente, 202
- controlada por activación, 877
- coordenada, 809
- elemental, 809
- energía de Gibbs, 100, 201, 220
- entalpía, 51, Véase también *Entalpía de reacción*
- entropía, 93
- heterogénea, velocidad, 795
- imagen de los productos, 886
- mecanismo, 791
- orden, 796
- de orden cero, 796
- perfil, 809
- de primer orden, 796,798
- de pseudo primer orden, 797
- redox, 216
- sección transversal, 871, 874
- de segundo orden, 801
- unimolecular, 810, 820
- velocidad, 794

Reacciones consecutivas, 811
Reacciones prebióticas, 829
Recambio, frecuencia, 842
Reconocimiento molecular, 638
Reconstrucción de superficie, 915
Reconstrucción por proyección, 540
Recuperación de inversión, técnica, 538
Recursividad, relación, 292
Red de Bravais, Véase *Bravais, red*
Red espacial, 697
Redox, reacción, 216
Reducción de mineral, 215
Reductor, agente, 216
Referencia
- electrodo, 939
- estado, 54

Refinamiento de estructura, 710
Refinamiento por zona, 190
Reflección-absorción espectroscopia infrarroja, 913
Reflexión, 406
- rayos X, 704
- simetría, 483

Reformación, 931
Refracción, 984
- índice, 732, 984, 1023c

Refrigeración, 85
Refrigerador de Linde, 66
Régimen rico en combustible, 834
Región cercana al infrarrojo, 984
Región infrarroja, 984
Región invertida, 899
Región visible, 984
Regiones espectrales, 244
Regla
- de cadena, 966
- del cociente, 966
- de exclusión, 464
- de las fases, 176
- de máxima multiplicidad de Hund, 341
- de la palanca, 181
- del producto, 966
- de Schultze-Hardy, 684
- de selección, 473
  - átomo, 335
  - átomo multielectrónico, 356

Copyrighted material

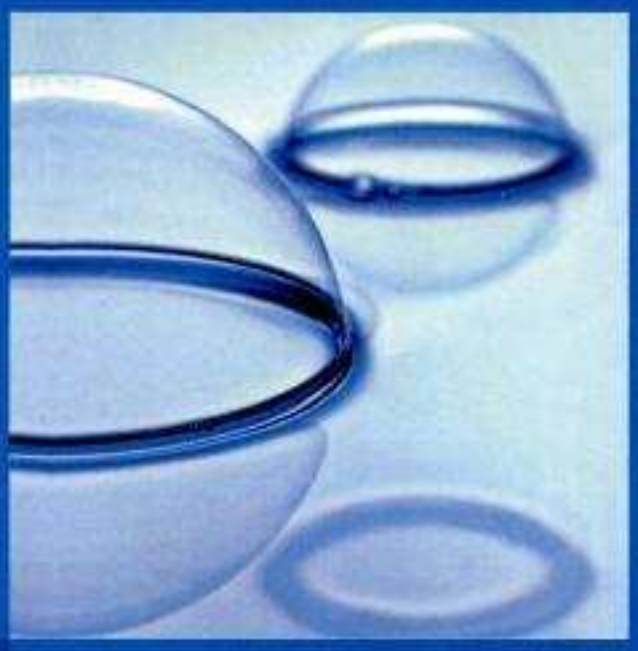
Regla *(Cont.)*
- - consideraciones de simetría, 423
- - específica, 436
- - general, 436
- - infrarrojo, 474
- - de Laporte, 483
- - modo normal, 467
- - molécula diatómica, 483
- - paridad, 483
- - Raman rotacional, 449
- - Raman vibracional, 459, 476
- - rotacional, 447
- - transición de microonda, 474
- - vibración molecular, 454
- - vibraciones, 473
- de Trouton, 88
- de Walden, 776
Reglas de Corey-Pauling, 675
Relación cruzada, 900, 903
Relación de Einstein, 774
Relación de Maxwell, 104
Relación de probabilidad de Sayre, 710
Relación de Stokes-Einstein, 660
Relación en cadena de Euler, 68, 968
Relación entre Q y q, 579
Relación estructura-actividad cuantitativa, 638
Relación lineal de energía libre, 884, 899
Relajación
- efecto, 769
- método, 805
- tiempo, 536, 539
Relajación de espín, 536
REMPI, 886
Rendimiento cuántico, 859
Rendimiento cuántico primario, 847
Rendimiento, coeficiente, 85
Reología, 721
Reometro, 666
Reorganización, energía, 897
Representación, 414
- de Birge-Sponer, 456
- de Eadie-Hofstee, 867
- gráfica, 396
- irreductible, 415
- de Lineweaver-Burk, 842
- de marco, 931
- matriz, 413
- reducida, 414
- de Stern-Volmer, 850
- de Tafel, 939
Repulsión, 637
Requerimiento estérico, 873
Resolución
- espectroscopia, 473
- microscopia, 466
Resonancia, 513
- condición, 516
- espectroscopia Raman, 465
- de espín, 516, 549
- integral, 380
- magnética, 540
- magnética nuclear, 517
- paramagnética, 516, 549
- transferencia de energía, 851, 863
- de plasmón de superficie, 925
Respiración, 147
Respuesta fototáctica, 713
Retinal, 490, 853
Retinol, 491
Ribosoma, 840
Ribozima, 840
Rice-Herzfeld, mecanismo, 830
Rise-Ramsperger-Kassel modelo, 821
Ritz, principios de combinación, 321
RMI funcional, 541
RMN, 517
- bidimensional, 543
- espectrómetro, 517
- de estado sólido, 548
- intensidad de línea, 517
RNA, 680, 840
Rodamina 6G, 508
Rodopsina, 490
Rotación de orden n, 405
Rotación impropia, 406
Rotacional
- constante, 443
- espectro, 448
- espectro Raman, 449
- estructura, 487
- intensidad de línea, 448
- movimiento, 297
- nivel de energía, 443
- temperatura, 594
- término, 443
- transiciones, 446
Rotor, 442
- asimétrico, 442
- esférico, 442
- lineal, 442, 445
- rígido, 442
- simétrico, 442, 444
RRK, modelo, 821, 824
RRKM, modelo, 821
Runge-Kutta, método, 972
Russell-Saunders, acoplamiento, 354
Rutenoceno, 411
Rydberg, 320
- átomo, 360
- constante, 320, 327
- estado, 347
- molécula, 401
Röntgen, W., 702

S

Sackur-Tetrode, ecuación, 580
Sal común, estructura, 717
Salting-in, efecto, 173
Salting-out, efecto, 173
Salto de presión, 805
Sayre, relación de probabilidad, 710
Scatchard, ecuación, 156
Scherrer, P., 703
Schoenflies, sistema, 406
Schrödinger, ecuación
- dependiente del tiempo, 255
- independiente del tiempo, 254
- molécula en vibración, 453
- partícula en una esfera, 301
- tridimensional, 255
- unidimensional, 254
Schultze-Hardy, regla, 684
Schumann-Runge, banda, 510
SDS-PAGE, 665
Sección cruzada de dispersión diferencial, 640
Sección transversal, 753, 870
- estado a estado, 887
- de reacción, 871, 874
Secuencia, 668
Secuencia de pulsos PEMD, 543
Secular, 380
- determinante, 382
- ecuación, 380
Sedimentación, 660
- constante, 661
- equilibrio, 662
Segunda constante de radiación, 275
Segunda energía de ionización, 342
Segunda generación armónica, 922
Segunda ley de difusión de Fick, 776
Segunda ley de la termodinámica, 76
Segunda ley del movimiento de Newton, 981
Segundo coeficiente del virial, 991c
- función de partición, 605
Segundo límite de explosión, 833
Segundo orden
- corrección, 310
- reacción, 801
- transición de fase, 130
Selección, regla, Véase *Regla de selección*
Selectividad
- coeficiente, 230
- filtro, 771
Selector de velocidad, 647, 753
Semiconductividad de tipo n, 727
Semiconductividad de tipo p, 726
Semiconductor, 723, 726
Semiempírico, método, 394
Semirreacción, 216
Señal de dominio de frecuencia, 536
Señal de dominio del tiempo, 536
Señal integrada, 521
Separación de extremos (polímero), 669
Separación de fases, 185
Separación de movimiento, 357
Separación de variables, 284, 358, 973
- átomo, 322
Serie de Balmer, 320
Serie de Brackett, Véase *Brackett, serie*
Serie de Clebsch-Gordan, 352
Serie de energía, 967
Serie de Humphreys, 359
Serie de Lyman, 320
Serie de Paschen, 320
Serie de Taylor, 967
Serie electroquímica, 224
Siemens, 762
Sigma
- electrón, 370
- enlace, 364
- orbital, 369, 373
Signos convencionales, 33
Silla , punto, 888
Símbolo de término
- átomo, 352
- molécula diatómica, 482
Simetría
- y degeneración, 286
- eje, 405
- elemento, 404
- esencial, 699
- especie, 415, 416
- impar, 372
- de inversión, 372
- número, 595
- operación, 404
- par, 372
- de reflección, 483
Sincrotrón
- anillo de almacenamiento, 470
- radiación, 470, 713
Singulete, estado, 347
Síntesis de Patterson, 709
Sistema, 28
- abierto, 28
- aislado, 29
- de calor y energía combinados, 947
- cerrado, 28
- cristalino, 698
- de dos niveles, 564, 573
- de Hermann-Mauguin, 406
- heteronuclear, 532
- homonuclear, 532
- internacional (grupos puntuales), 406
- internacional (unidades), 960
- monocomponente, 177
- de Schoenflies, 406
Sitio activo, 840
Slater, determinante, 339, 392
Sobrepotencial, 938
Sobretono, 456
Sodio, líneas D, 351
Sol, 754
Soldadura, 191
Sólido iónico, 717
Sólido molecular, 220
Sólido reticular, 220
Solitón, 674
Solubilidad, 153
Solución asintótica, 323
Solución diluida ideal, 146
Solución general, 971
Solución ideal, 144
- energía de Gibbs de mezcla, 148
Solución indicadora, 768
Solución particular, 971
Solución regular, 162, 186
Solución theta, 659
Solución, entalpía, 51
Soluto, actividad, 159
Solvatacion de gases, 124
Solvatación, energía de Gibbs, 110
Solvente, contribución, 521, 524

Copyrighted material

Atkins • de Paula



Atkins
Química Física

8ª EDICIÓN

Química Física de Atkins continúa siendo el libro de referencia en todo el mundo por la adecuada elección de los temas, el estilo de redacción claro de los autores y la exposición minuciosa de las matemáticas que garantizan un aprendizaje de excelencia y una explicación autorizada de la química física. Esta obra ha evolucionado con cada edición para satisfacer las necesidades cambiantes de los docentes y de los estudiantes y la octava edición está actualizada, no sólo en su contenido, sino también en su enfoque y su presentación. Sus características sobresalientes son:

- Un mayor énfasis en el punto de vista molecular de la química física y nuevas estrategias para demostrar la importancia absoluta de las matemáticas y para hacerla accesible mediante el desarrollo de ecuaciones, y su justificación.
- Nuevas secciones *Impacto en...* que muestran cómo la química física se aplica a la biología, la medicina, los materiales y el medioambiente.
- Uso del color en forma sistemática y pedagógica y un diseño actualizado de los gráficos.

El enfoque pedagógico –un sello distintivo de *Química Física*– ha sido reforzado aún más e incluye:

- Las *Notas sobre buenas prácticas* que proveen una guía sobre el uso de la terminología y ayudan a evitar errores habituales.
- Los *Listados de conceptos clave* que representan un resumen del capítulo y permiten la comprensión rápida de los conceptos más importantes.
- Los *Comentarios* al margen que recuerdan los conceptos matemáticos y físicos fundamentales para comprender el tema tratado y presentan referencias útiles a recursos ubicados en otras partes del libro.
- Las *Preguntas para el análisis* que alientan a investigar activamente y autoevaluar el aprendizaje, y los *Ejercicios* y *Problemas*, que permiten verificar la comprensión de un tema.
- El *sitio web complementario* (en inglés), http://bcs.whfreeman.com/pchem8e/, que ofrece recursos multimedia útiles, como enlaces a sitios web seleccionados, calculadoras en línea (de diluciones, masa molar y equilibrio, entre otras) y gráficos interactivos.

Un clásico que conserva y refuerza sus principales características: la accesibilidad para los estudiantes y la amplitud y profundidad de los contenidos para constituirse en una referencia académica.

ISBN 978-950-06-1248-7

9 789500 612487

EDITORIAL MEDICA panamericana

Copyrighted material